



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 442 073 A2**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 90123777.6

⑳ Anmeldetag: 11.12.90

⑤① Int. Cl.⁵: **C07D 487/04**, C07D 471/04,
C07D 487/14, C07D 471/14,
C07D 491/147, A01N 43/90,
A01N 57/16, //(C07D471/04,
221:00,209:00),(C07D487/04,
209:00,209:00),(C07D487/14,
209:00,209:00,209:00),
(C07D471/14,221:00,209:00,
209:00)

③① Priorität: 13.02.90 DE 4004321
10.10.90 DE 4032090

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.91 Patentblatt 91/34

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

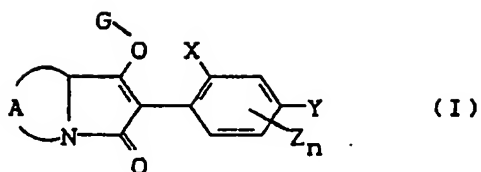
⑦② Erfinder: **Bertram, Heinz-Jürgen, Dr.**
Nesselroder Strasse 27
W-5300 Bonn(DE)
Erfinder: **Fischer, Reiner, Dr.**
Nelly-Sachs-Strasse 23
W-4019 Monheim 2(DE)
Erfinder: **Hagemann, Hermann, Dr.**
Kandinsky-Strasse 52
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Krüger, Bernd-Wieland, Dr.**
Unterboschbach 19

W-5060 Bergisch-Gladbach(DE)
Erfinder: **Schenke, Thomas, Dr.**
Mühlenstrasse 113
W-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Erdelen, Christoph, Dr.**
Unterbüscherhof 22
W-5653 Leichlingen 1(DE)
Erfinder: **Krauskopf, Birgit, Dr.**
Kicke 19
W-5060 Bergisch Gladbach 1(DE)
Erfinder: **Lürssen, Klaus, Dr.**
August-Kierspel-Strasse 145
W-5060 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: **Santel, Hans-Joachim, Dr.**
Grünstrasse 9a
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Schmidt, Robert R., Dr.**
Im Waldwinkel 110
W-5060 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: **Wachendorff, Ulrike, Dr.**
Kriescherstrasse 81
W-4019 Monheim(DE)

⑤④ Polycyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4,-dion-Derivate.

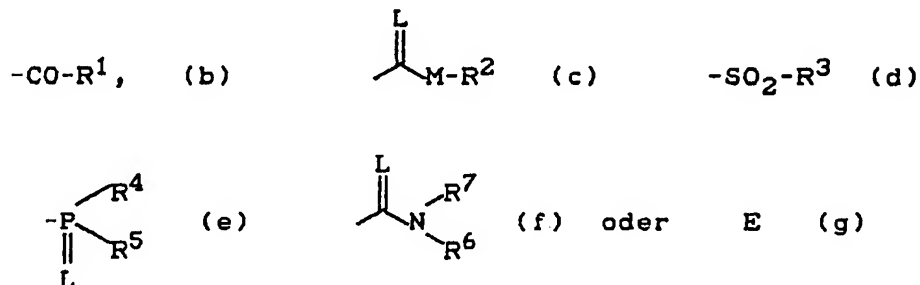
⑤⑦ Die Erfindung betrifft neue polycyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Herbizide.
Die neuen Verbindungen besitzen die allgemeine Formel (I)

EP 0 442 073 A2



in welcher

- A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,
- X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- n für eine Zahl von 0-3 steht,
- G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



steht,

in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht und
- R¹ bis R⁷ die im Anmeldungstext angegebene Bedeutung haben.

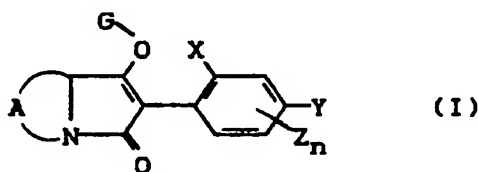
POLYCYCLISCHE 3-ARYL-PYRROLIDIN-2,4-DION-DERIVATE

Die Erfindung betrifft neue polycyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Herbizide.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et. al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger Liebigs Ann. Chem. 1985 1095 synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A 0 262 399 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist.

Es wurden nun neue polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)



gefunden,

20 in welcher

A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,

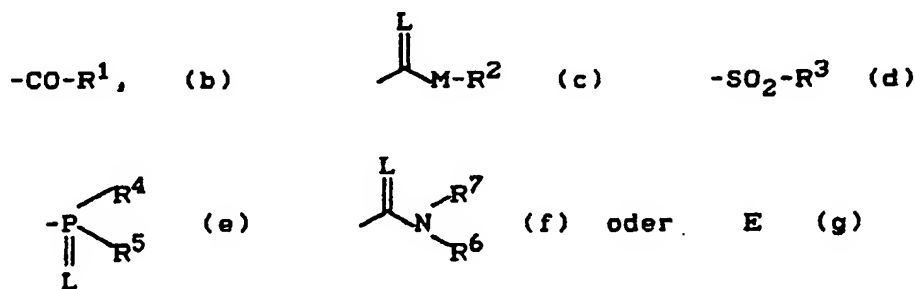
X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,

25 Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



40

steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

45 R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und

50 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

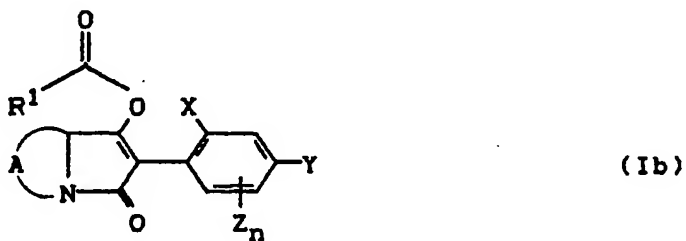
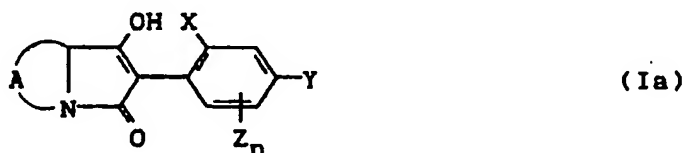
R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

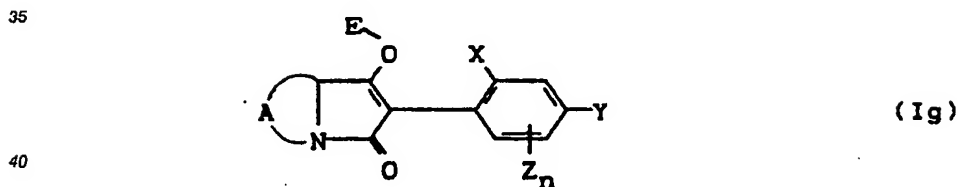
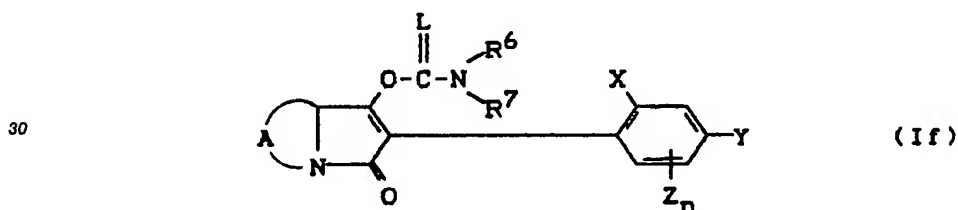
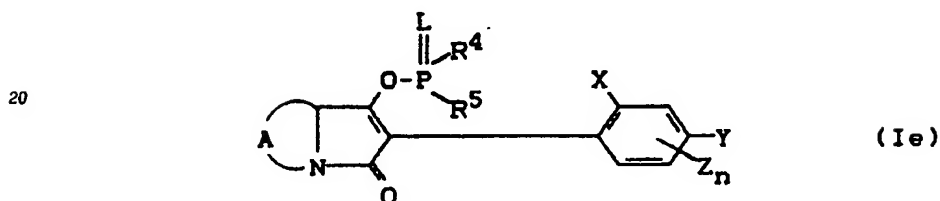
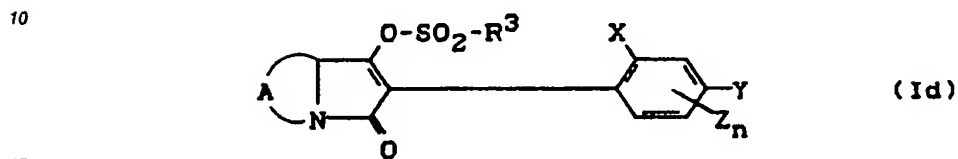
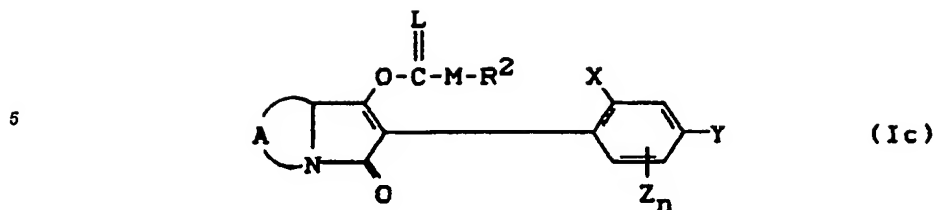
R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes

Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen
oder wobei

R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylenrest stehen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G der allgemeinen Formel (I) ergeben sich folgende hauptsächlichsten Strukturen (Ia) bis (Ig):



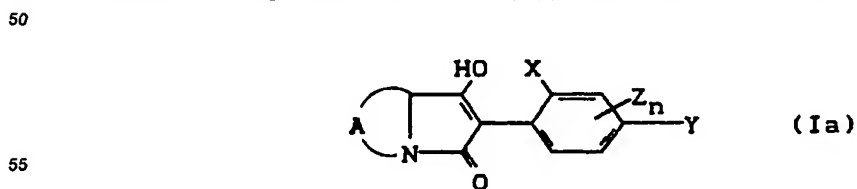


worin

45 A, E, L, M, X, Y, Z_n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Aufgrund eines oder mehrerer Chiralitätszentren, fallen die Verbindungen der Formel (Ia)-(If) im allgemeinen als Stereoisomerengemisch an. Sie können sowohl in Form ihrer Diastereomerengemische als auch als reine Diastereomere oder Enantiomere verwendet werden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man 3-Aryl-pyrrolidon-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (Ia)

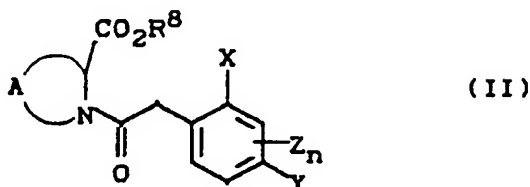


in welcher

A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man

(A)

N-Acylaminosäureester der Formel (II)



in welcher

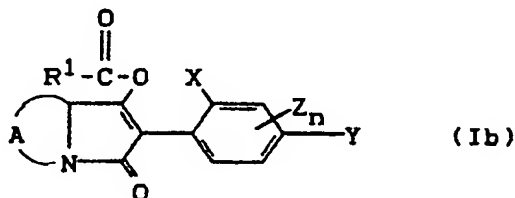
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und

R⁸ für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

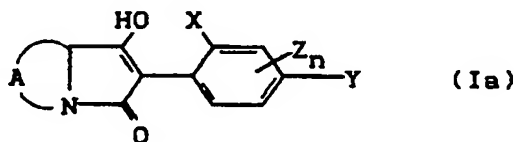
(B)

Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ib)



in welcher

A, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia),



in welcher

A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
α) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III)

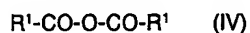


in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat
und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines

Säurebindemittels umsetzt
oder
β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (IV)



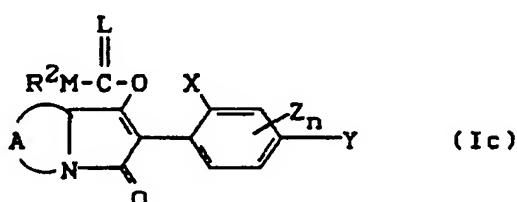
in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels,

umsetzt.

(C)

Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ic)

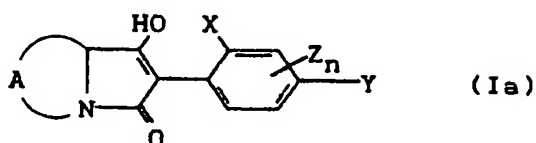


in welcher

A, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,

L für Sauerstoff
und

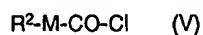
M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

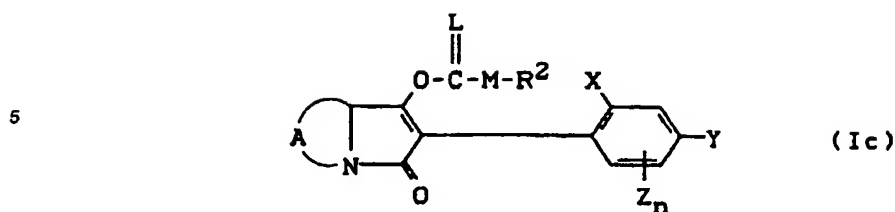
mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethiolester der allgemeinen Formel (V)



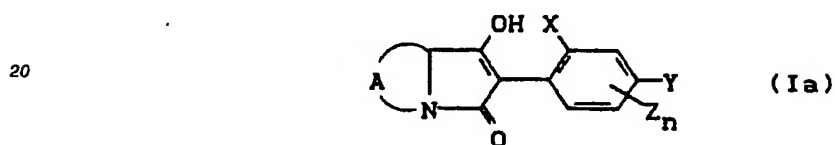
in welcher

R² und M die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

D) Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ic)



10 in welcher
 A, R², X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 L für Schwefel
 und
 15 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



25 in welcher
 A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
 α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen Formel
 (VI)



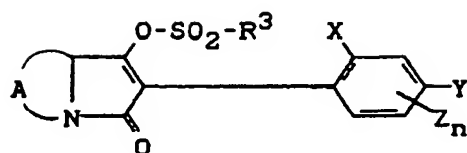
35 in welcher
 M und R² die oben angegebene Bedeutung haben
 40 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Säurebindemittels umgesetzt,
 oder
 β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel (VII)

45 R²-Hal (VII)

in welcher
 R² die oben angegebene Bedeutung hat
 und
 50 Hal für Chlor, Brom, Jod
 steht, umgesetzt.

E) Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Id)

55

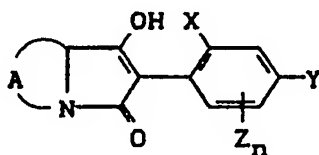


(Id)

5

in welcher
A, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

10



(Ia)

15

in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (VIII)

20

R³-SO₂-Cl (VIII)

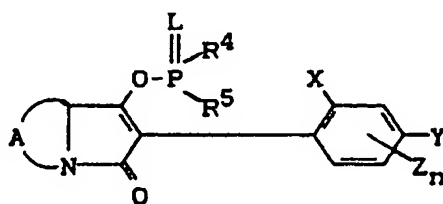
25

in welcher
R³ die oben angegebene Bedeutung hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
eines Säurebindemittels,

30

umsetzt.

F) Weiterhin wurde gefunden, daß man 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ie)



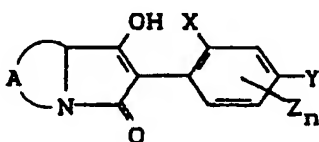
(Ie)

35

40

in welcher
A, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man
3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ia) bzw. deren Enole

45

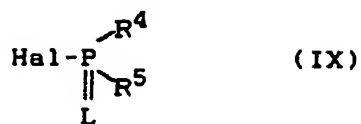


(Ia)

50

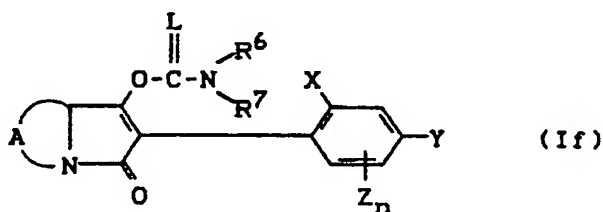
in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IX)

55



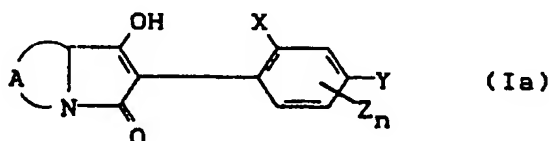
in welcher

L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben
und
Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säure-
indemittels umgesetzt.
G) Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (If)



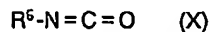
in welcher

A, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia),



in welcher

A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
α) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (X)

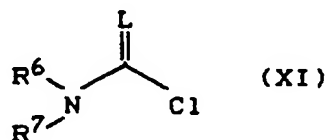


in welcher

R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
eines Katalysators umgesetzt,

oder

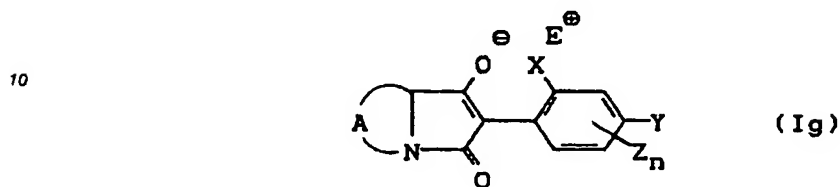
β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (XI)



in welcher

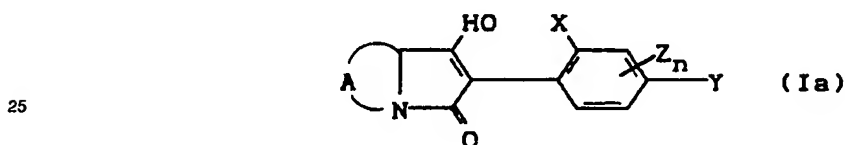
L, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels,
umsetzt.

5 H) Weiterhin wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ig)



15

in welcher
X, Y, Z, A und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und E für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
20 erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher
30 X, Y, Z, A, und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (XII) und (XIII)



40 in welchen

Me für ein- oder zweiwertige Metallionen
s und t für die Zahl 1 und 2 und
R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl
stehen,

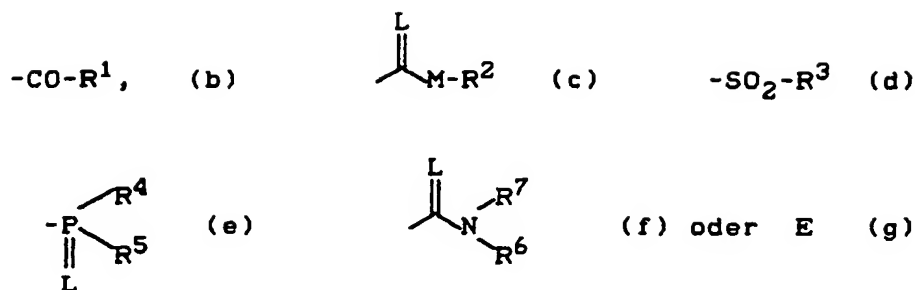
45 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden, daß sich die neuen polycyclischen 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der
Formel (I) durch hervorragende insektizide, akarizide und herbizide Wirkungen auszeichnen.

Bevorzugt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)

in welcher

50 A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbro-
chenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,
X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl steht,
Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,
55 n für eine Zahl von 0 bis 3 steht,
G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



steht,
in welchen

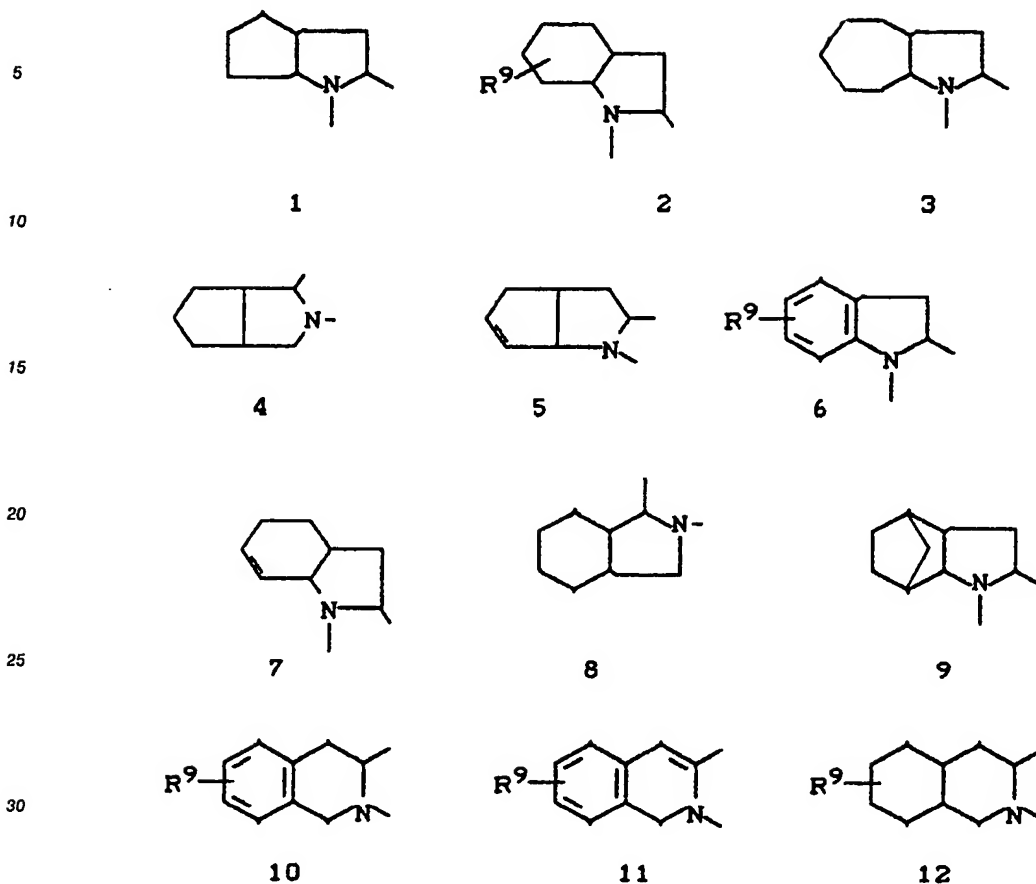
- 15 E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
 R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,
- 20 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl;
 für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,
- 25 für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Hetaryl steht,
 für gegebenenfalls durch Halogen und C₁-C₆-Alkylsubstituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C₁-C₆-Alkyl steht,
- 30 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- 35 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-Alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Alkenylthio, C₂-C₅-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- 40 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Benzyl steht oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C₂-C₆-Alkylring stehen.

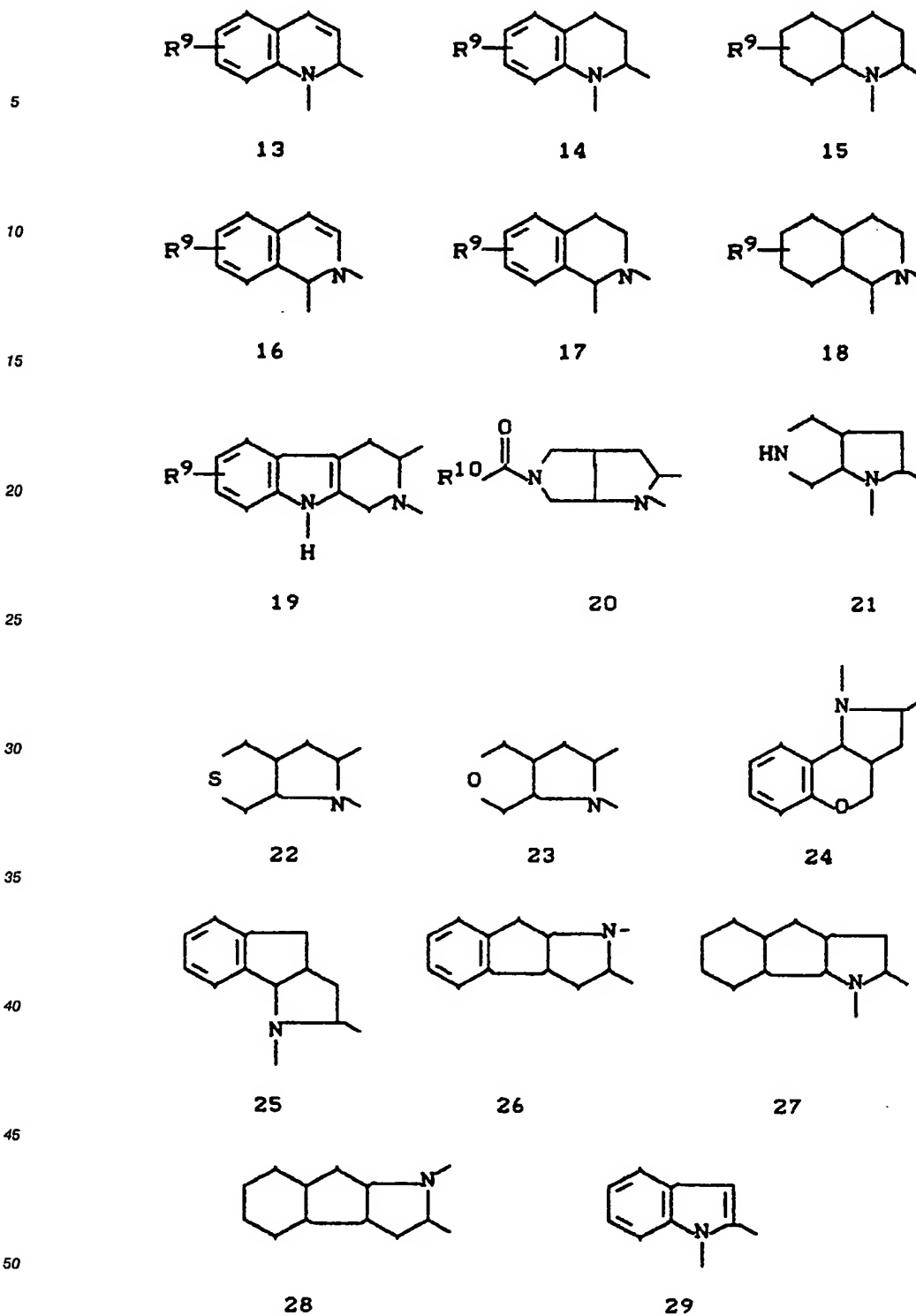
Aufgrund eines oder mehrerer Chiralitätszentren fallen die Verbindungen der Formel (Ia)-(If) im allgemeinen als Stereoisomerengemische an. Sie können sowohl in Form ihrer Diastereomerengemische als auch als reine Diastereomere oder Enantiomere verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I),
 in welcher die Gruppierung

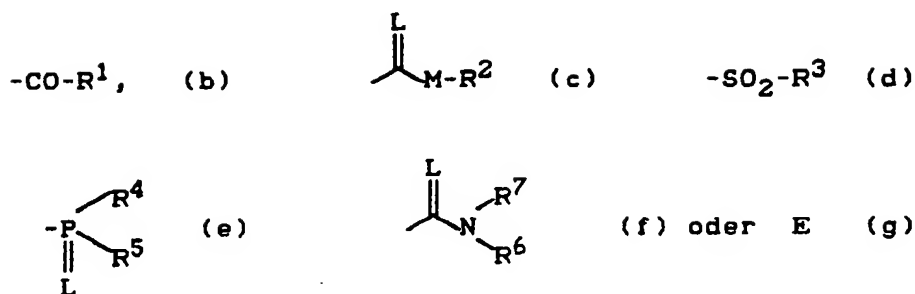


eine der folgenden Bedeutungen 1 bis 29 annimmt:





- 55
- X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,
 Y für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl steht,
 Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,
 n für eine Zahl von 0-3 steht,
 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



steht,
in welchen

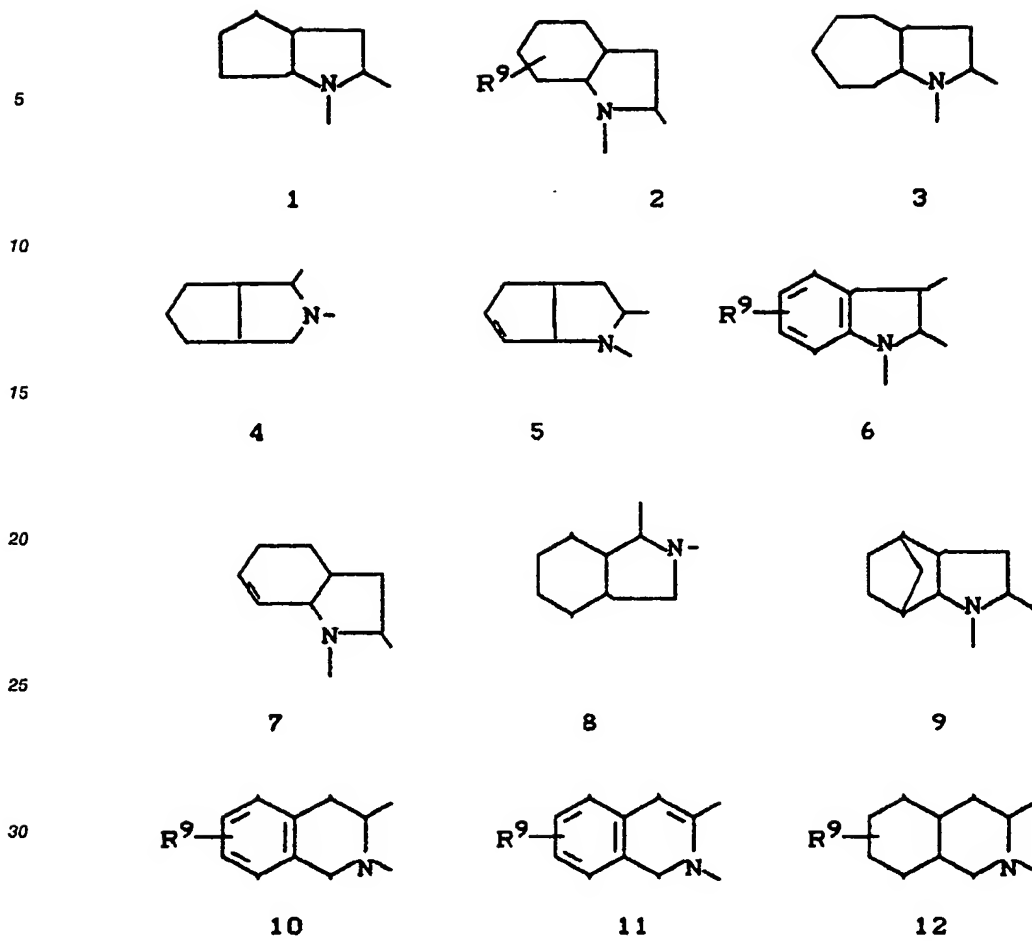
- 15 E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht
L und M jeweils für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₁₆-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl und Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann steht,
- 20 für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,
- 25 für gegebenenfalls durch Halogen- und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen- und C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₄-Alkyl substituiertes Hetaryloxy-C₁-C₅-alkyl steht,
- 30 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₁₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- 35 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆)-Alkylamino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- 40 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,
- 45 R⁹ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy steht,
R¹⁰ für C₁-C₇-Alkoxy, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino steht.

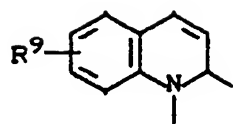
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I)

in welcher die Gruppierung

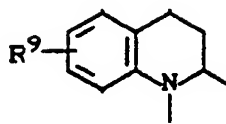


eine der folgenden Bedeutungen 1 bis 29 annimmt:

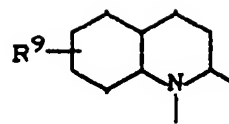




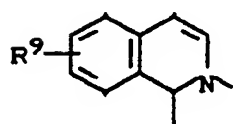
13



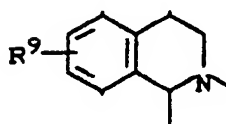
14



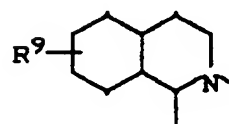
15



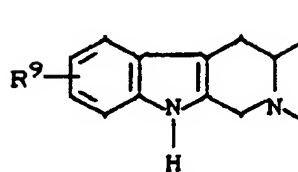
16



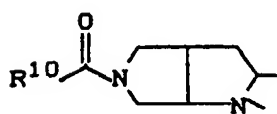
17



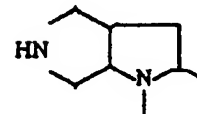
18



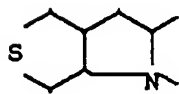
19



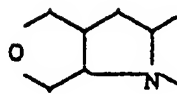
20



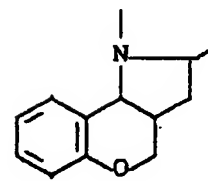
21



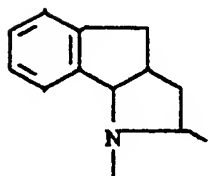
22



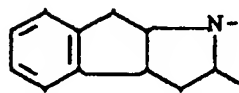
23



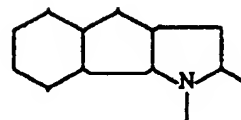
24



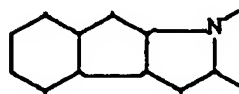
25



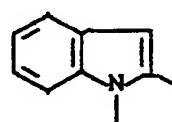
26



27



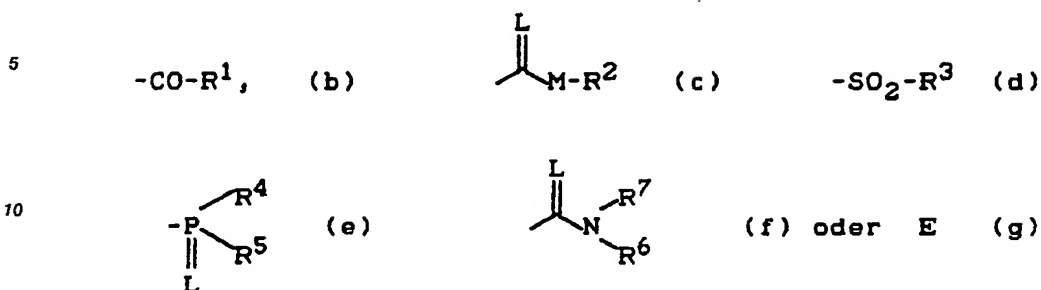
28



29

- X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
 Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy und Trifluormethyl steht,
 Z für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
 n für eine Zahl von 0-3 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



15 steht,
in welchen

E
L und M
R¹

für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl und Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro-substituiertes Phenyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl-substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl-, Ethyl, substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl und Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,

R² für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,

oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

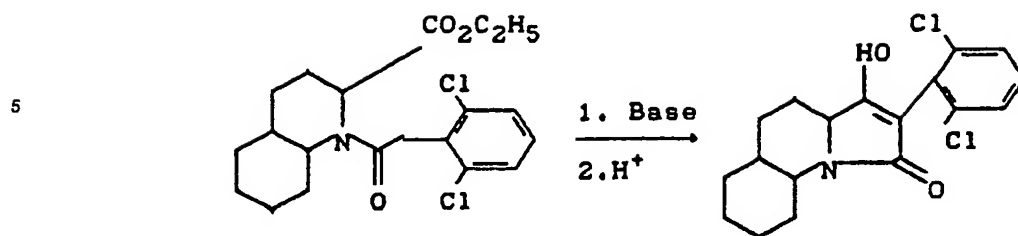
R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoral-koxy, C₁-C₂-Chloralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₂-Chloralkylthio, C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy-(C₁-C₁₀)alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,

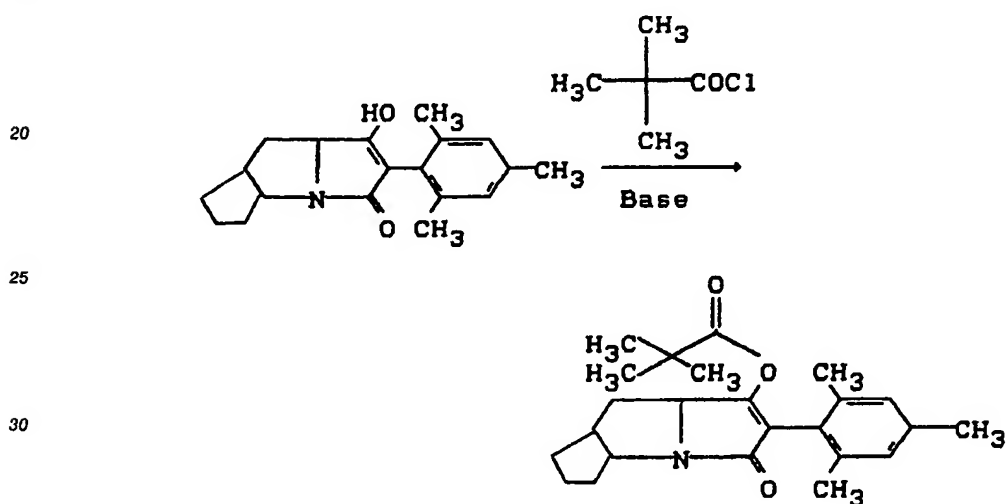
R⁹ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy steht,

R¹⁰ für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Phenoxy, Benzyl-alkoxy, Amino, C₁-C₂-Alkylamino, C₁-C₂-Dialkylamino steht.

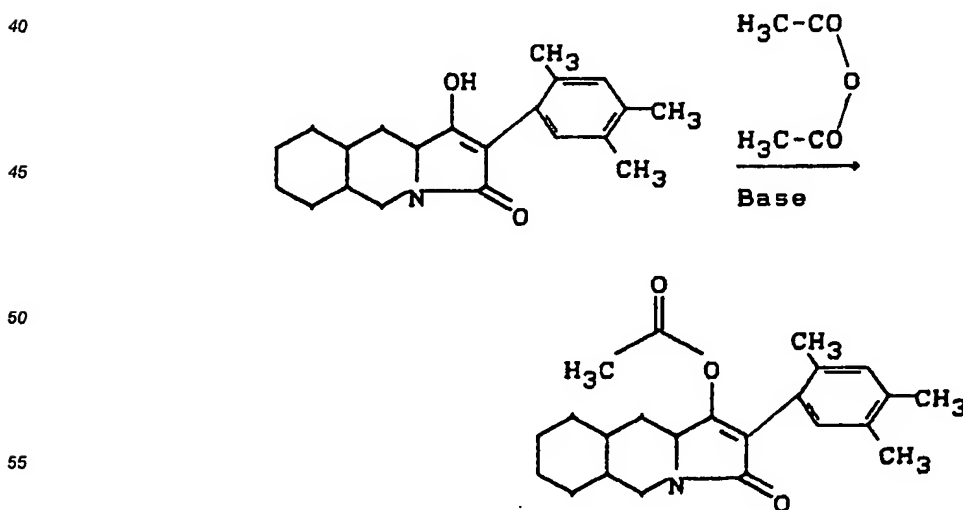
Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-2,6-Dichlorphenylacetyl-perhydrochinolin-2-carbonsäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



15 Verwendet man gemäß Verfahren (B) (Variante α) 10-(2,4,6 Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-undecan-9,11-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.

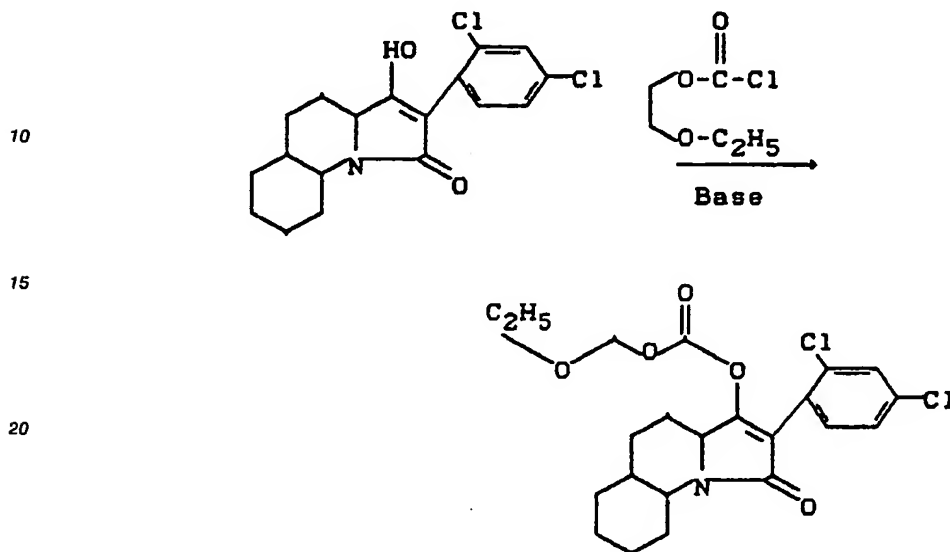


35 Verwendet man gemäß Verfahren B (Variante β) 12-(2,4,5-Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo-(8,3,0^{1,10},0^{3,8})-tridecan-11,13-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.



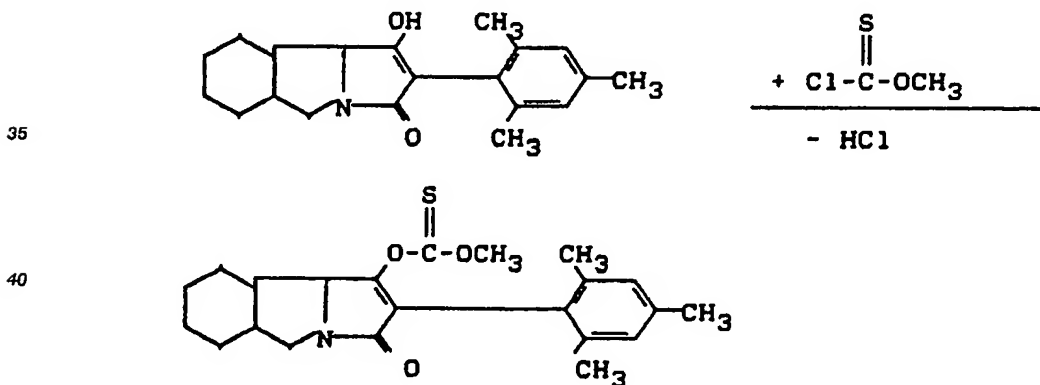
Verwendet man gemäß Verfahren C 12-(2,4-Dichlorphenyl)-1-aza-tricyclo-(8,3,0^{1.10},0^{2.7})-tridecan-11,13-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.

5



Verwendet man gemäß Verfahren (D_a) 11-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo-(7,3,0^{1.9},0^{3.8})-dodecan-10,12-dion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

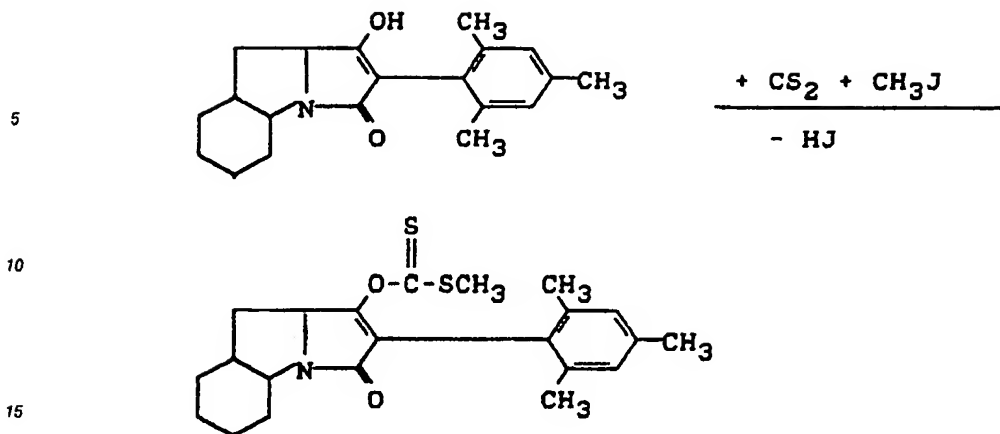
30



Verwendet man gemäß Verfahren (D_B) 11-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1-aza-tricyclo-(7,3,0^{1.8},0^{2.7})-dodecan-10,12-dion, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

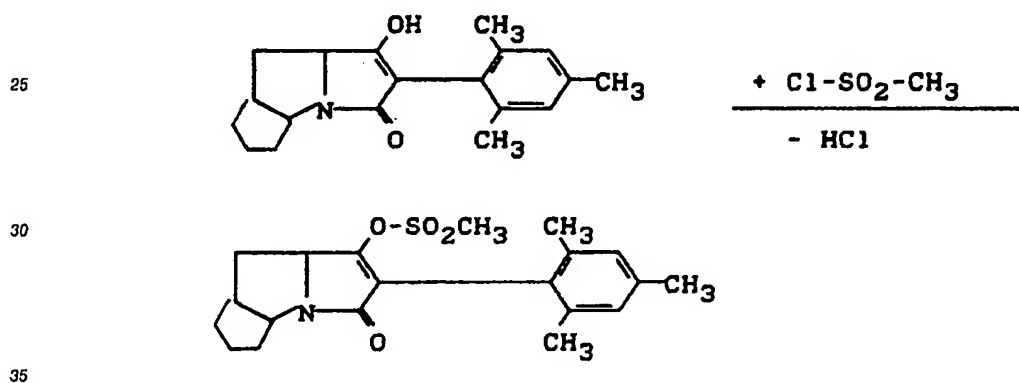
50

55



Verwendet man gemäß Verfahren (E) 10-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-undecan-9,11-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

20



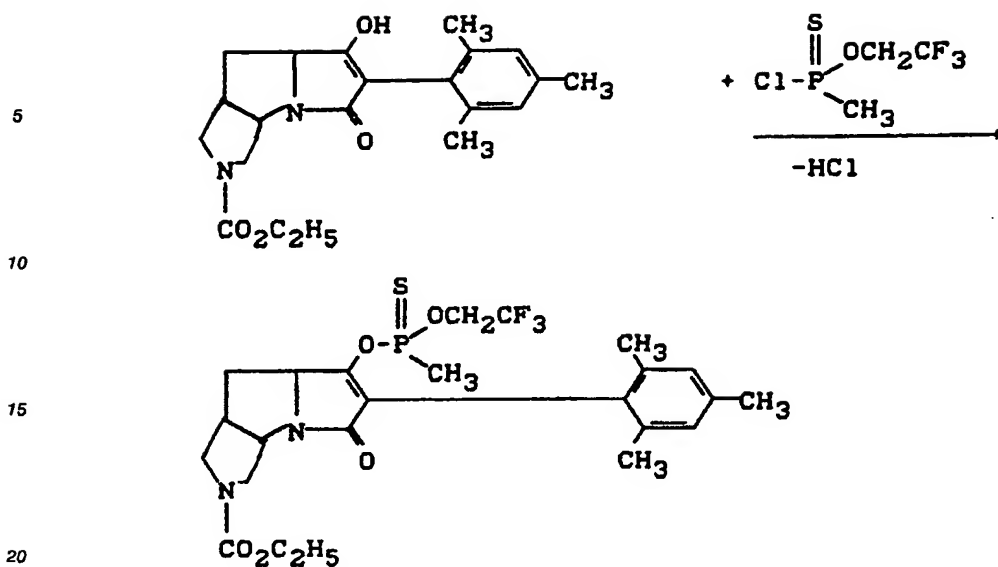
Verwendet man gemäß Verfahren (F) 10-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,4-diaza-(4-N-ethoxycarbonyl)-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-undecan-9,11-dion und Methanthiophosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

40

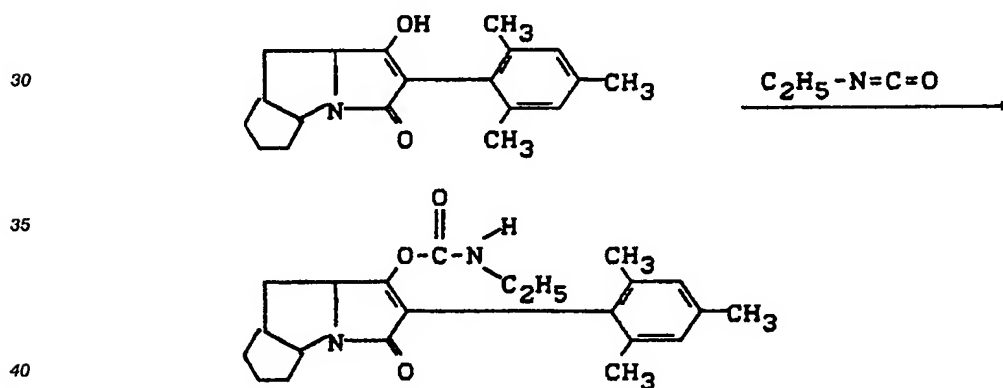
45

50

55



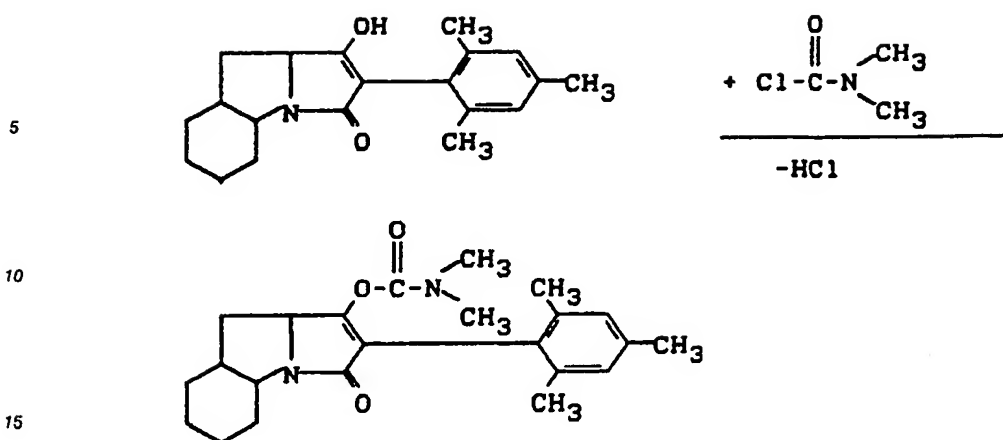
Verwendet man gemäß Verfahren (G_a) 10-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-undecan-9,11-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (G_b) 11-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo-(7,3,0^{1,9},0^{2,7})-dodecan-10,12-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

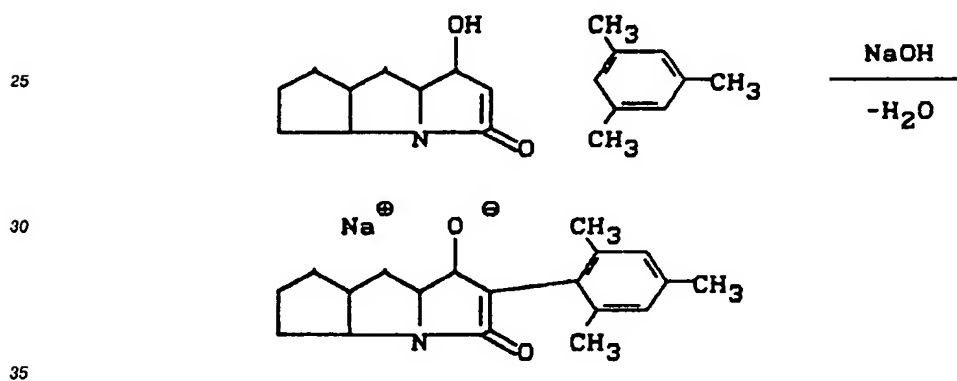
50

55

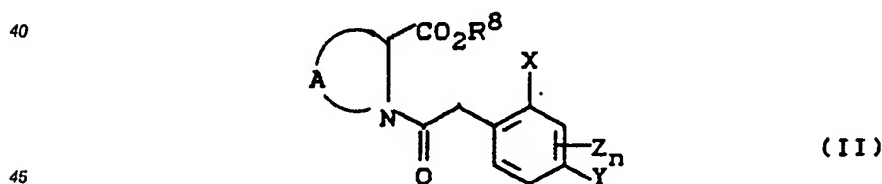


Verwendet man gemäß Verfahren (H) 10-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1-aza-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-undecan-9,11-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

20



Die bei dem obigen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)



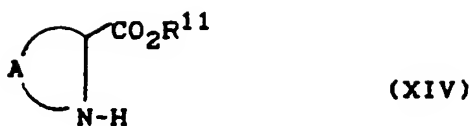
in welcher

A, X, Y, Z, n und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben sind bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen. So erhält man z.B. Acyl-aminosäureester der Formel (II), wenn man

50

a) Aminosäureester der Formel (XIV)

55



5

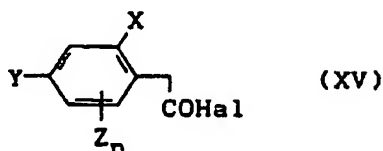
in welcher

 R^{11} für Wasserstoff (XIVa) oder Alkyl (XIVb) steht und

10

A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XV)



15

in welcher

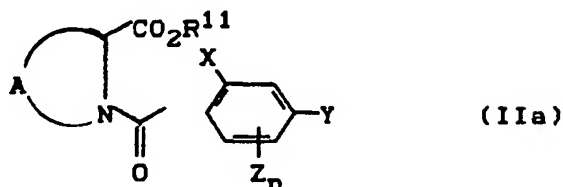
X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und

Hal für Chlor oder Brom steht,

25

acyclisiert (Chem. Reviews 52 237-416 (1953));

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (IIa),



30

in welcher

A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und

40

 R^{11} für Wasserstoff steht,

verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968).

Verbindungen der Formel (IIa) sind beispielsweise aus den Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XV) und Aminosäuren der Formel XIV a) nach Schotten-Baumann (Organikum 9. Auflage 446 (1970) VEB
45 Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin) erhältlich.

Beispielhaft seien folgende Verbindungen der Formel (II) genannt:

1. 2-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,4-dichlorphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
2. 2-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,6-dichlorphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
3. 2-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,4,6-trichlorphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
- 50 4. 2-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,4-dimethylphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
5. 2-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,6-dimethylphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
6. 2-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
7. 7-Aza-bicyclo-(4,3,0)-nonan-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-8-carbonsäureethylester
8. 8-Aza-bicyclo-(5,3,0)-decan-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-9-carbonsäureethylester
- 55 9. 3-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-2-carbonsäureethylester
10. 3-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan-7-en-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-3-carbonsäureethylester
11. Indolin-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-2-carbonsäureethylester
12. 9-Aza-bicyclo-(4,3,0)-non-2-en-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-8-carbonsäureethylester

13. 8-Aza-bicyclo-(4,3,0)-nonan-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-7-carbonsäureethylester
 14. 7-Aza-tricyclo-(4,3,1^{2,5},0^{1,6})-decan-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-8-carbonsäureethylester
 15. 1,2-Dihydrochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-2-carbonsäureethylester
 16. 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-2-carbonsäureethylester
 17. Perhydrochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-2-carbonsäureethylester
 18. 1,2-Dihydroisochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-2-carbonsäureethylester
 19. 1,2,7,8-Tetrahydroisochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-2-carbonsäureethylester
 20. Perhydroisochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-2-carbonsäureethylester
 21. Perhydroindol-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-2-carbonsäureethylester
 22. 2,7-Diaza-7-(ethoxycarbonyl)-bicyclo-(3,3,0)-octan-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-3-carbonsäureethylester
 23. 10-Aza-tricyclo-(7,3,0^{1,9},0^{3,8})-dodecan-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-11-carbonsäureethylester
 24. 10-Aza-tricyclo-(7,3,0^{1,9},0^{2,7})-dodecan-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-11-carbonsäureethylester.
- Verbindungen der Formel XIV, in welcher
- A, B und R¹¹ die oben angegebene Bedeutung haben sind bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich (Henning, R., Urbach, H., Tetrahedron Lett. 24, 5339-5342 (1983); EP-A-52 870; US-A-4 291 163; EP-A-173-199 ; Urbach, H. Henning, R. Tetrahedron Lett. 26, 1839-1842 (1985).

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (II) in welcher A, X, Y, Z, n und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Basen einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 oder TDA 1 eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate, wie Natrium-methylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0 °C und 250 °C, vorzugsweise zwischen 50 °C und 150 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (II) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Adogen 464 = Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid

TDA 1 = Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin

Das Verfahren (B_α) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B_α) bei Verwendung der Säurehalogenide alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Verwendet man die entsprechenden Carbonsäurehalogenide so kommen als Säurebindemittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (B_α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethylanilin, ferner Erdalkalime-

talloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

Die Reaktionstemperaturen können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) auch bei der Verwendung von Carbonsäurehalogeniden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B α) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (B β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehydriden der Formel (IV) umsetzt.

Verwendet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) als Reaktionskomponente der Formel (IV) Carbonsäureanhydride, so können als Verdünnungsmittel vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäurehydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) auch bei der Verwendung von Carbonsäureanhydriden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioleestern der Formel (V) umsetzt.

Verwendet man die entsprechenden Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester so kommen als Säurebindemittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBC, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetall-oxide, wie Magnesium- und Calcium-oxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) bei Verwendung der Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Bei Verwendung der Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester als Carbonsäure-Derivate der Formel (V) können die Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20 °C und +100 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 50 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (V) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt dann nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Beim Herstellungsverfahren D $_a$ setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VII) bei 0 bis 120 °C, vorzugsweise bei 20 bis 60 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungs-

mittel in Frage, wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide,

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B.

- 5 Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

- 10 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren D₈ setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) die äquimolare Menge bzw. einen Überschuß Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50 °C und insbesondere bei 20 bis 30 °C.

- 15 Oft ist es zweckmäßig zunächst aus der Verbindung der Formel (II) durch Zusatz eines Deprotonierungsmittels (wie z.B., Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (II) solange mit Schwefelkohlenstoff um bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

- Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (VIII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70 °C und insbesondere bei 20 bis 50 °C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

- 25 Beim Herstellungsverfahren E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid (VIII) bei 0 bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

- 30 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

- 35 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren E kann gegebenenfalls unter Phasen-Transfer-Bedingungen gearbeitet werden (W.J. Spillane et. al.; J. Chem. Soc., Perkin Trans I, (3) 677-9 (1982)). In diesem Fall setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel a) 0,3 bis 1,5 mol Sulfonsäurechlorid VIII, bevorzugt 0,5 mol bei 0 ° bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.

- 40 Als Phasen-Transfer-Katalysatoren können alle quartären Ammoniumsalze verwendet werden, vorzugsweise Tetraoctylammoniumbromid und Benzyltriethylammoniumchlorid. Als organische Lösungsmittel können in diesem Fall alle unpolaren inerten Lösungsmittel dienen, bevorzugt werden Benzol und Toluol eingesetzt.

- Beim Herstellungsverfahren F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Struktur (Ie) auf 1 Mol der Verbindung (Ia), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (IX) bei 45 Temperaturen zwischen -40 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen -10 und 110 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

- 50 Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

- Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise 55 wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

Beim Herstellungsverfahren G_a setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel Ia ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (X) bei 0 bis 100 °C, vorzugsweise bei 20 bis 50 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

5 Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinn-dilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren G_b setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid bzw. Thiocarbamidsäurechlorid der Formel (XI) bei 0 bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie 15 z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

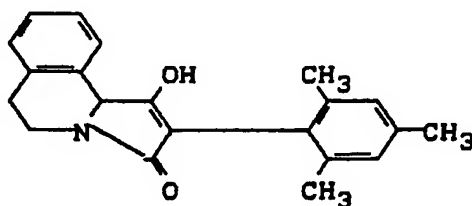
Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird 20 bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Metallhydroxiden (XII) oder Aminen (XIII) umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser 25 eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (H) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20 °C und 100 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 50 °C.

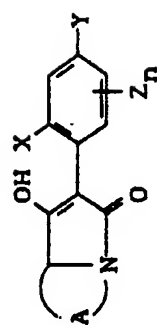
Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) bzw. (XII) oder (XIII) im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen verwendet. Es ist jedoch auch 30 möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Beispiel 1



3,6 g (0,12 Mol) Natriumhydrid (80%ige Suspension) werden in 60 ml abs. Toluol vorgelegt. Unter Rückfluß werden 30,9 g (0,085 Mol) 1.2.7.8-Tetrahydroisochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenyl-acetyl)-2-carbonsäureethylester gelöst in 90 ml abs. Toluol zugetropft und unter Dünnschicht-Chromatographie-Kontrolle 50 weitergerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird überschüssiges Natriumhydrid mit Ethanol vernichtet und der Ansatz einrotiert. Den Rückstand nimmt man in Wasser auf, säuert mit konzentrierter Salzsäure bei 0-20 °C an, saugt ab und trocknet im Vakuum über P_2O_5 . Die Reinigung erfolgt durch Auskochen mit Methyl-tert.-butyl-Ether/n-Hexan. Auf diese Weise erhält man 19,43 g (\approx 71,1 % der Theorie) 1-Aza-12-(2,4,6-trimethylphenyl)-tricyclo-(8,3,0^{1,10},0^{4,9})-tridecan-4,6,8-trien-11,13-dion vom Schmelzpunkt 78 °C.

55 Analog wurden erhalten:

Tabelle 1

Bsp. Nr.		X	Y	Z _n	Fp. °C
2		Cl	Cl	H	
3		Cl	H	6-Cl	
4		CH ₃	CH ₃	H	
5		CH ₃	H	6-CH ₃	
6		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	> 230

Tabelle 1 (Fortsetzung)


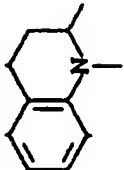
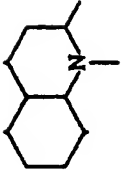
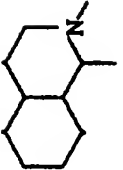
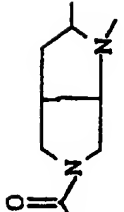
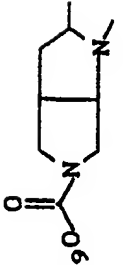
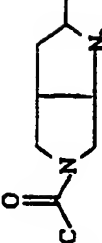

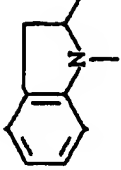
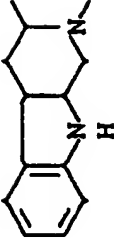
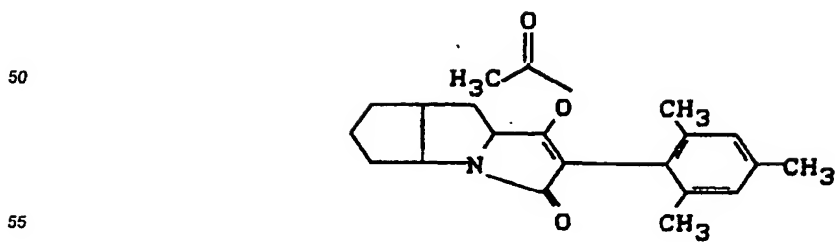
Bsp. Nr.		X	Y	Z _n	Fp. °C
7		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	151
8		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	> 230
9		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	204
10		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	146
11		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	
11a		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	165

Tabelle 1 (Fortsetzung)	Bsp. Nr.		X	Y	Z _n	Fp. °C
5	11b		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	>220
10	11c		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	>220
15						
20						
25						
30						
35						
40						

45 Beispiel 12

5,95 g (20 mmol) 1-Aza-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9,11-dion suspendiert in 70 ml Methyl-tert.-butyl-Ether werden mit 1,63 ml absolutem Pyridin und 3,4 ml (20 mmol) Hünig-Base versetzt. Bei 0-10 °C tropft man 1,5 ml (20 mmol) Acetylchlorid in 5 ml Methyl-tert.-butyl-Ether zu, rührt 15 Minuten nach, filtriert den Niederschlag ab, rotiert im Vakuum ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Cyclohexan-Essigester 1:1. Nach Kristallisation aus n-Hexan erhielt man 4,7 g (= 69,2 % der Theorie) 1-Aza-9-acetoxytricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-10-(2,4,6-(trimethylphenyl)-9-undecan-11-on vom Schmelzpunkt 100 °C.

Analog erhält man

10

15

20

25

30

35

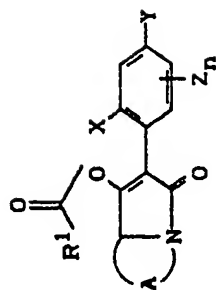
40

45

50

55

Tabelle 2



Bsp. Nr.

Fp. °C

R¹Z_n

Y

X

13



104

CH₃-

H

Cl

Cl

14

"

(CH₃)₃C-

H

Cl

Cl

15

"

CH₃-

6-Cl

H

Cl

185

16

"

(CH₃)₃C-

6-Cl

H

Cl

132

17

"

CH₃-

H

CH₃CH₃

18

"

(CH₃)₃C-

H

CH₃CH₃

19

"

CH₃-6-CH₃

H

CH₃

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	A	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
20		CH ₃	H	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	
20a	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ CH ₂ -	ö1
21	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-	104
22	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	ö1
23	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	ö1
23a	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -	ö1
24	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅ -C(CH ₃) ₂ -	ö1
25	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	ö1
26	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-C(CH ₃) ₂ -	98
27	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₈ -	ö1
27a	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₁₇ H ₃₅ -	ö1
28	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		102

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
29	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		
30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		Ø1
31	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		Ø1
32	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		120
33	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		
34	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		121

Tabelle 2 (Fortsetzung)




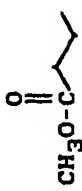



Bsp. Nr.		X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
34a		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		01
34b	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		113
34c	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		01
35		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		125

Tabelle 2 (Fortsetzung)

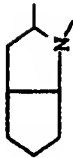

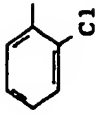
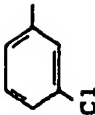

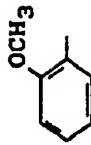
Bsp. Nr.	A	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
35a		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		69
35b	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		81
35c	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		Harz
35d	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		125
36	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		75

Tabelle 2 (Fortsetzung)



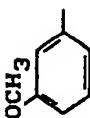

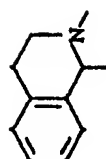
Bsp. Nr.		X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
37		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		83
38	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		146
39		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	194

Tabelle 2 (Fortsetzung)


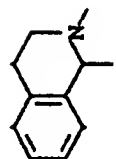
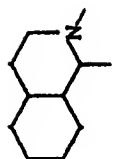
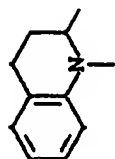
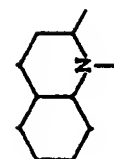
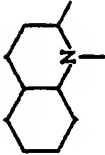
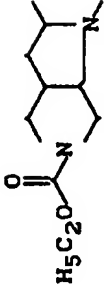
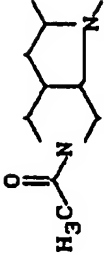

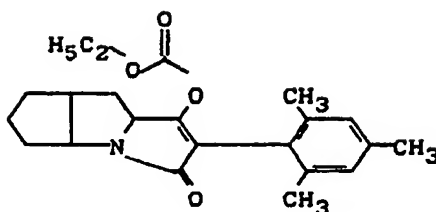
Bsp. Nr.		X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
40		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	
41		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	Harz
42	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	153
43		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	
44	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	
45		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	170

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	A	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
46		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	148
47		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	Ö1
48	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	Ö1
48a		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	180
48b		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-	90

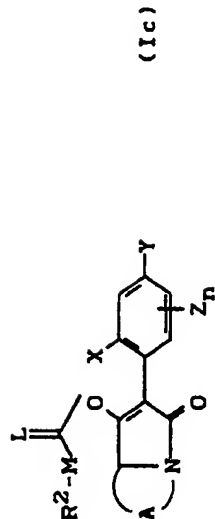
Beispiel 49



5,95 g (20 mmol) 1-Aza-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9,11-dion suspendiert in 70 ml Methyl-tert.-butyl-Ether werden mit 1,63 ml absolutem Pyridin und 3,4 ml (20 mmol) Hünig-Base versetzt. Bei 0-10 °C tropft man 2 ml (20 mmol) Chlorameisensäureethylester in 5 ml Methyl-tert.-butyl-Ether zu, rührt 15 Minuten nach, filtriert den Niederschlag ab, rotiert im Vakuum ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Cyclohexan-Essigester 1:1. Man erhält 6,1 g (= 82,5 % der Theorie) 1-Aza-9-ethoxycarbonyloxy-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-10(2,4,6-trimethylphenyl)-9-undecan-11-on als gelbes Öl.

Analog erhält man:

Tabelle 3



Bsp. Nr.	A	X	Y	Z _n	L	M	R ²	Fp. °C
50		Cl	Cl	H	O	O	C ₂ H ₅ -	89
50a	"	Cl	Cl	H	O	O	(CH ₃) ₂ CH-	100
50b	"	Cl	Cl	H	O	O	(CH ₃ CH ₂ -CH- CH ₃)	Öl
51	"	Cl	H	6-Cl	O	O	C ₂ H ₅ -	98
51a	"	Cl	H	6-Cl	O	O	(CH ₃) ₂ CH-	132
51b	"	Cl	H	6-Cl	O	O	CH ₃ CH ₂ -CH- CH ₃)	65

Tabelle 3 (Fortsetzung)


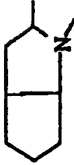
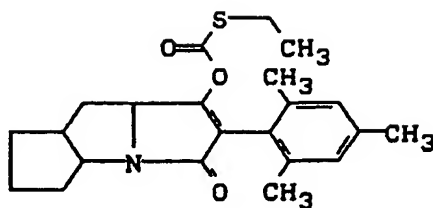
Bsp. Nr.	A	X	Y	Z _n	L	M	R ²	Fp. °C
52		CH ₃	CH ₃	H	O	O	C ₂ H ₅ -	
53		CH ₃	H	6-CH ₃	O	O	C ₂ H ₅ -	
54	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	CH ₃ -	Ø1
55	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	(CH ₃) ₂ CH-	104

Tabelle 3 (Fortsetzung)

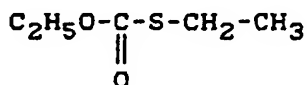
Bsp. Nr.	A	X	Y	Z _n	L	M	R ²	Fp.°C
56		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -	78
57	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ -CH- CH ₃	82
58	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₃ C-	
59	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	107
60	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0		Ö1
60a	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0		Ö1
61	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ O-	Ö1
62	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0	C ₂ H ₅ O-	
63	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	0		Ö1

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	A	X	Y	Z _n	L	M	R ²	Fp. °C
63a		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O		Ü1
63b	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O		Ü1
63c	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O		Ü1
63d	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O		Ü1
63e	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O		Ü1

Versuchsbeschreibung / Beispiel Nr. 64

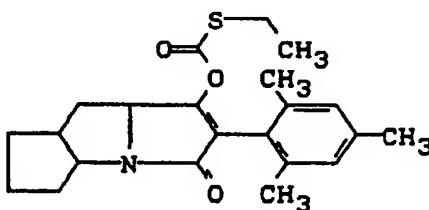
2,97 g 1-Aza-tricyclo-(6.3.0^{1.8}0^{2.6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9.11-dion und 20 ml absolutes Dimethylformamid werden mit 0,3 g Natriumhydrid (80%ig) versetzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung kühlt man auf 10 °C ab und gibt 1,5 ml (0,014 mol)



zu. Dann läßt man einige Stunden rühren, nimmt in 100 ml Wasser auf, extrahiert dreimal mit Methylenchlorid und wäscht einmal mit 40 ml 5%iger Salzsäure, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein.

Ausbeute 2,73 g (71% d. Th.) der Titelverbindung
Fp: 112 °C.

Versuchsbeschreibung / Beispiel Nr. 64c



2,97 g 0,01 mol) 1-Aza-tricyclo-(6.3.0^{1.8}0^{2.6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9.11-dion und 20 ml absolutes Dimethylformamid werden mit 0,3 g Natriumhydrid (80%ig) versetzt. Wenn die Wasserstoffentwicklung beendet ist, gibt man 3 ml (0,01 mol) Schwefelkohlenstoff zu und läßt 3 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Weiterhin gibt man 3 ml (0,05 mol) Methyljodid zu und läßt einige Stunden bei Raumtemperatur rühren. Schließlich nimmt man in 100 ml Wasser auf, extrahiert dreimal mit Methylenchlorid, trocknet über Natriumsulfat und dampft ein.

Ausbeute 1,77 g der Titelverbindung (46% d. Th.)
Fp: 90-91 °C.

Tabelle 3 (Fortsetzung)



Bsp. Nr.	A	X	Y	Z _n	L	M	R ²	Fp. °C
64		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	S	C ₂ H ₅ -	112
64a	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	S	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	Ü1
64b	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	S		105
64c	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	CH ₃ -	90-91
64d	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	C ₂ H ₅ -	94-95
64e	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	(CH ₃) ₂ CH-	80-81

Tabelle 3 (Fortsetzung)


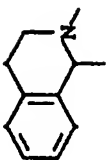
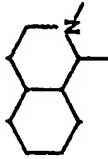
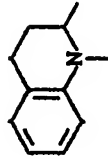

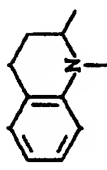
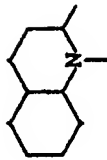
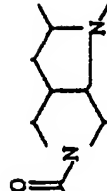
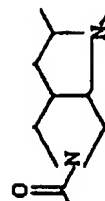
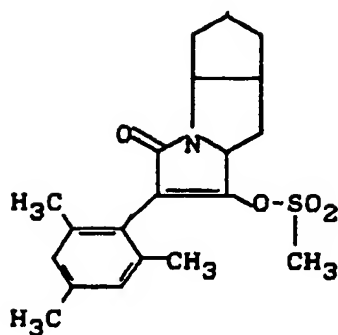
Bsp. Nr.		X	Y	Z _n	L	M	R ²	Fp. °C
65		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	C ₂ H ₅ -	
66	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	(CH ₃) ₂ CH-	
67	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	
68		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	C ₂ H ₅ -	
69	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	(CH ₃) ₂ CH-	
70		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	C ₂ H ₅ -	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.		X	Y	Z _n	L	M	R ²	Fp. °C
71		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	(CH ₃) ₂ CH-	
72		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	C ₂ H ₅ -	
73	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	(CH ₃) ₂ CH-	
74		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	C ₂ H ₅ -	
75	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	(CH ₃) ₂ CH-	Ø1
76	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	C ₂ H ₅ -CH- CH ₃	Ø1
76a		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	O	CH ₃ -	180

Versuchsbeschreibung / Beispiel Nr. 72



3,56 g 1-Aza-tricyclo-(6.3.0^{1.8.0^{2.6}})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9.11-dion und 20 ml absolutes Dimethylformamid versetzt man mit 0,3 g Natriumhydrid (80%ig). Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung kühlt man auf 10 °C ab, gibt 1,6 g (0,014 mol) Methansulfonsäurechlorid hinzu und läßt eine Stunde bei Raumtemperatur rühren. Man rührt in 100 ml Wasser ein, extrahiert dreimal mit Methylenchlorid, wäscht einmal mit 40 ml 5%iger Salzsäure, trocknet über Natriumsulfat und dampft ein. Ausbeute: 2,80 g (75% d. Th.) der Titelverbindung.
 Fp: 149 °C.

Tabelle 4

Bsp. Nr.		X	Y	Z _n	R ³	Fp ^o C
77		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃ -	149
78	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		
79	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		
80	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		
81	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		

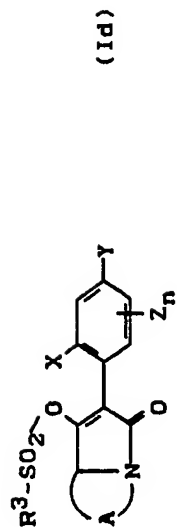
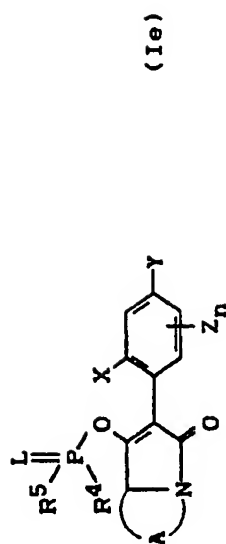
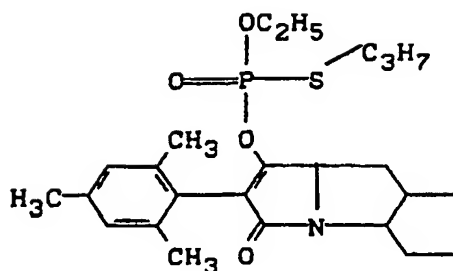


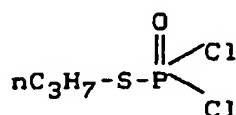
Tabelle 5



Bsp. Nr.	A	X	Y	Zn	L	R ⁴	R ⁵	Fp.
82		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CF ₃ CH ₂ O-	CH ₃	
83	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅ -O-	C ₃ H ₇ -S-	
84	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃ -O-	C ₂ H ₅ -S-	
85	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃ -O-	(CH ₃) ₂ CH-S-	
86	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃ -O-		



6,5 g (0,034 mol) der Verbindung



werden in 100 ml Toluol vorgelegt und mit 5,2 ml (0,037 mol) Triethylamin versetzt. Danach werden bei -5° bis 0°C 1,6 g Ethanol (0,034 mol) in 10 ml Toluol zugetropft. Man läßt 2 Stunden bei Raumtemperatur nachrühren. Dann werden 5,2 ml Triethylamin zugetropft und 10 g 1-Aza-tricyclo-(6.3-0^{1.8}, 0^{2.6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9.11-dion zugegeben und in üblicher Art und Weise aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgt durch Abfiltrieren über eine Kieselgelfritte (Toluol:Aceton 8:2). Ausbeute: 8,20 g der Titelverbindung (52% d. Th.)
 $n_D^{20} = 1,5600$.

Tabelle 5 (Fortsetzung)


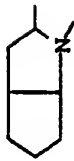



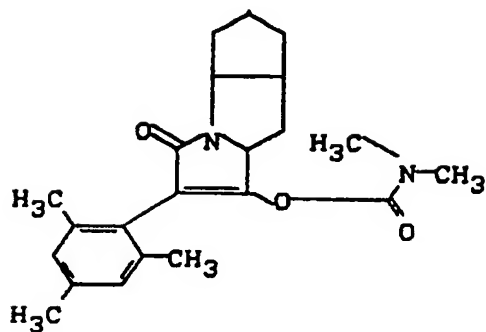
Bsp. Nr.		X	Y	Z _n	L	R ⁴	R ⁵	Fp.
87		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	C ₂ H ₅ O-	C ₂ H ₅ -S-	
87a	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	C ₂ H ₅ -O-	C ₃ H ₇ -S-	n _D ²⁰ : 1.560
88	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	C ₂ H ₅ -O-	(CH ₃) ₂ CH-S-	
89	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	C ₂ H ₅ -O-		- 85 -
89a	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	CH ₃ -O-	128
89b	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	CH ₃ -O-	128
89c	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	C ₂ H ₅ -S-	101
89d	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	C ₃ H ₇ -S-	109
89e	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-S-	n _D ²⁰ : 1.581

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	A	X	Y	Z _n	L	R ⁴	R ⁵	Fp.
89f		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃		79
89g	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	C ₄ H ₉ -S-	88
89h	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -S-	91
89i	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	(CH ₃) ₃ C-S-	n _D ²⁰ : 1.568
89j	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -S-	Ü1
89k	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-(CH ₂) ₂ -S-	Ü1
89l	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ -S-	65
89m	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CH-S-	n _D ²⁰ : 1.573
89n	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₃ -S-	n _D ²⁰ : 1.5634
89o	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ C-	104

Versuchsbeschreibung/Beispiel Nr. 90



15 3,56 g 1-Aza-tricyclo-(6.3.0^{1.8,0^{2.6}})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9,11-dion und 15 ml absolutes Dimethylformamid werden mit 0,3 g Natriumhydrid (80%ig) versetzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung kühlt man auf 10 °C ab und gibt 1,6 g N,N-Dimethylcarbamidsäurechlorid zu. Anschließend läßt man 1 Stunde bei 80 °C rühren.

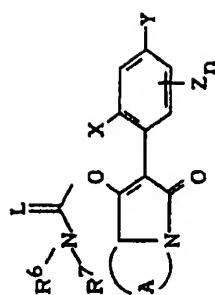
Man rührt in 35 ml 1%iger NaOH ein, extrahiert dreimal mit Methylenchlorid, wäscht einmal mit 20 15%iger Salzsäure, trocknet über Natriumsulfat und dampft ein.


Ausbeute: 1,37 g (39% d. Th.) der Titelverbindung.

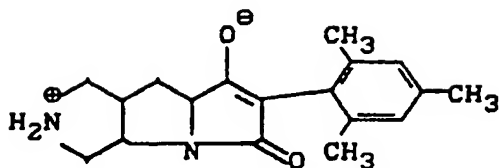
Fp: 149 °C

Tabelle 6

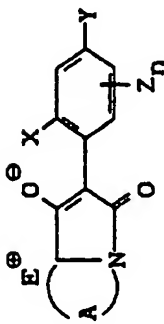
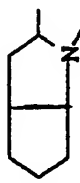
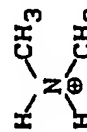
Beispiel 96



Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	L	R ⁶	R ⁷	Fp.
90	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃ -	CH ₃ -	149
91	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃ -	CH ₃ -	78
92	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₂ =CHCH ₂ -	CH ₂ =CH-CH ₂ -	
93	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		
94	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	-(CH ₂) ₅ -		
95	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S		C ₂ H ₅ -	

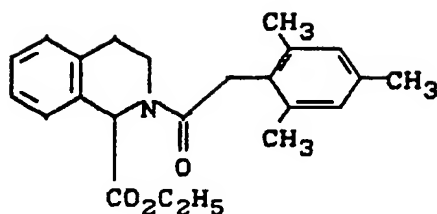


7,41 g (20 mmol) 1,4-Diaza-4-N-(ethoxycarbonyl)-tricyclo-(6,3,0^{1,8},0^{2,6})-10-(2,4,6-trimethylphenyl)-undecan-9,11-dion werden in 100 ml Wasser mit 15,78 g (50 mmol) Bariumhydroxid-octahydrat 10 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden portionsweise 6,9 g (50 mmol) Kaliumcarbonat zugefügt. Nach 15 Minuten saugt man ab, wäscht mit 20 ml Wasser nach und stellt das Filtrat mit 1N Salzsäure auf pH 7 ein. Man saugt erneut ab und trocknet im Vakuum. Auf diese Weise erhält man 5,18 g (= 86,9 % der Theorie) des inneren Salzes obiger Struktur vom Schmelzpunkt > 230 °C als farbloses Pulver.

Bsp. Nr.	A	X	Y	Z _n	E [⊖]
					
97		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Na [⊖]
98	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	NH ₄ [⊖]
99	"	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	

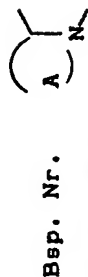
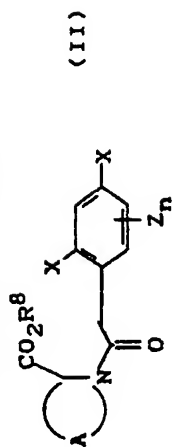
Zwischenprodukte

Beispiel: 1A



17,4 g (85 mmol) 1,2,7,8-Tetrahydroisochinolin-2-carbonsäureethylester werden in 130 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt, mit 11,9 ml (85 mmol) Triethylamin versetzt und bei 0 bis 10 °C 16,7 g (85 mmol) Mesitylenessigsäurechlorid hinzuge tropft. Nach 30 Minuten rührt man in 400 ml Eiswasser und 100 ml 1N Salzsäure ein, extrahiert mit Methylenchlorid, trocknet und rotiert im Vakuum ein. Man erhält 30,9 g (= 99,5 % der Theorie) 1,2,7,8-Tetrahydroisochinolin-N-(2,4,6-trimethylphenylacetyl)-2-carbonsäureethylester als gelbes Öl.

In Analogie wurden hergestellt:



Bsp. Nr. X Y Zn R⁸ Fp. °C

2A		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	Öl
3A		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	Öl
4A		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	Öl
5A		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	Öl
6A		CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	Öl

In Analogie wurden hergestellt:

(II)

Bsp. Nr.	X	Y	Zn	R ⁸	Fp. °C
7A	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	61
8A	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	61
9A	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	61
10A	Cl	H	H	6-Cl	61

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten und Spinnentieren die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

- 5 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. *Psylla* spp.
- 10 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp. *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*,
- 15 *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

- 25 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

- Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hypobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomya hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

- Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Choriopetes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten und Endoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räubermilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge, Flöhe und endoparasitisch lebende Würmer.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

- 45 Charakteristisch für die erfindungsgemäßen Verbindungen ist, daß sie eine selektive Wirksamkeit gegen monokotyle Unkräuter im Vor- und Nachlaufverfahren (Pre- und Postemergence) bei guter Kulturpflanzenverträglichkeit aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

- 50 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*.

- Monokotyle Kulturen der Gattungen: *Oryza*, *Zea*, *Triticum*, *Hordeum*, *Avena*, *Secale*, *Sorghum*, *Panicum*, *Saccharum*, *Ananas*, *Asparagus*, *Allium*.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B.

auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

5 Dabei zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe neben einer hervorragenden Wirkung gegen Schadpflanzen gute Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen, Baumwolle, Sojabohnen, Citrusfrüchten und Zuckerrüben, und können daher als selektive Unkrautbekämpfungsmittel eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Losungen, Emulsionen, 10 Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit 15 Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenechlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, 20 Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. 30 gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaum-erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, 35 Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. 40 Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugs- 45 weise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden oder Fungiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a. 50

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

55 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Beispiel A

Tetranychus-Test (resistent)

- 5 Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

- Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden. (60), (12), (22),
 15 (25), (47), (48).

Beispiel B

Nephotettix-Test

- 20 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator : 1 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

- Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das
 25 Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reizikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

- Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeute 100 %, daß alle Zikaden
 30 abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (6), (12), (22), (25), (47), (48), (49).

Beispiel C

- 35 Pre-emergence-Test

- Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

- 40 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant.
 45 Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

- 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
 100 % = totale Vernichtung

- 50 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (6), (10), (12), (22), (49).

Beispiel D

- 55 Post-emergence-Test

- Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung wurde 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel vermischt, die angegebene Menge Emulgator zugegeben und das Konzentrat anschließend mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5-15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

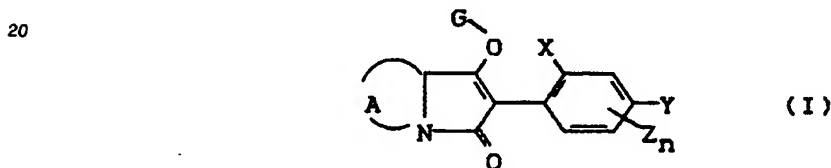
Es bedeuten:

- 0 % = Keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (6), (10), (12), (22), (49).

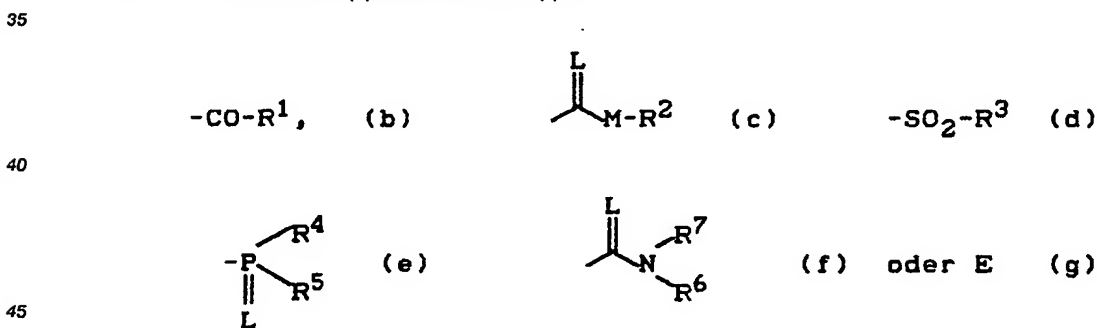
Patentansprüche

1. Polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)



in welcher

- A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,
X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
n für eine Zahl von 0-3 steht,
G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



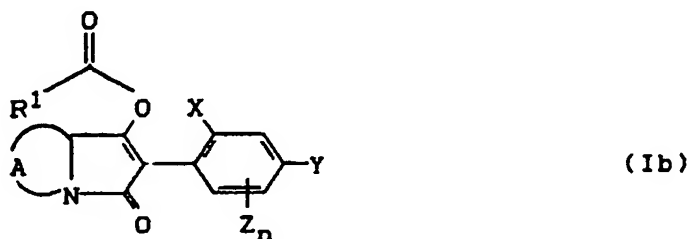
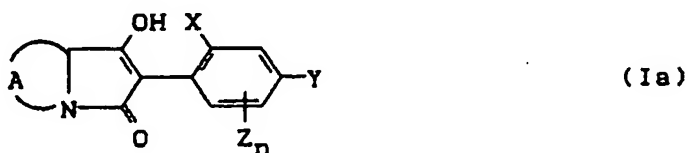
steht,

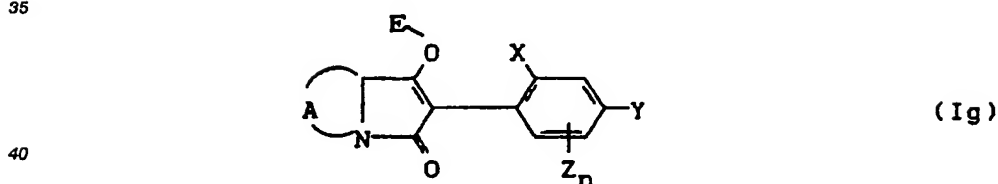
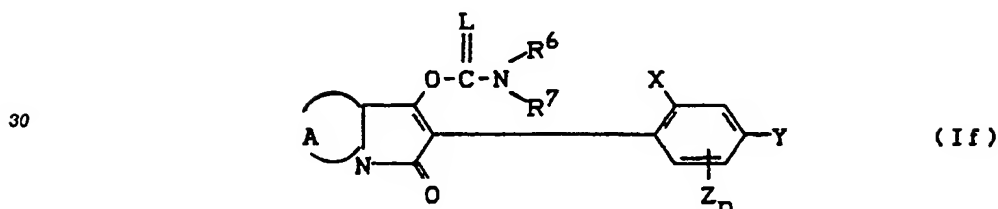
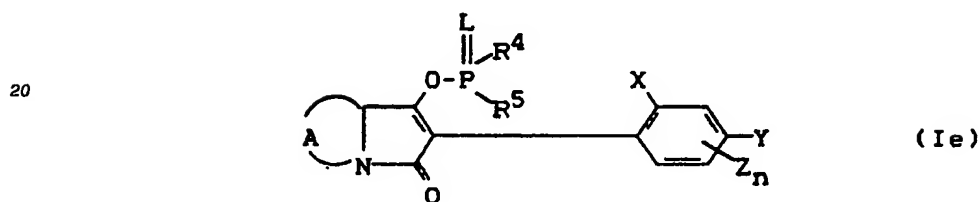
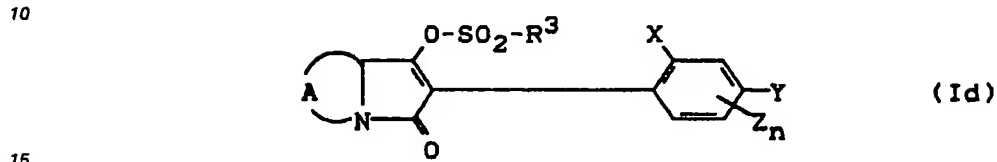
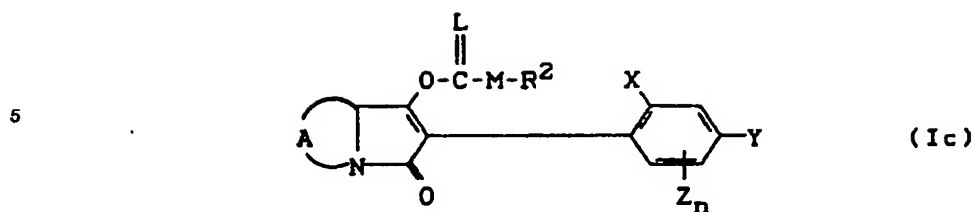
in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und
R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinythio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen oder wobei R^6 und R^7 zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylrest stehen.

2. Polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine der folgenden Strukturen (Ia) bis (Ig) handelt:





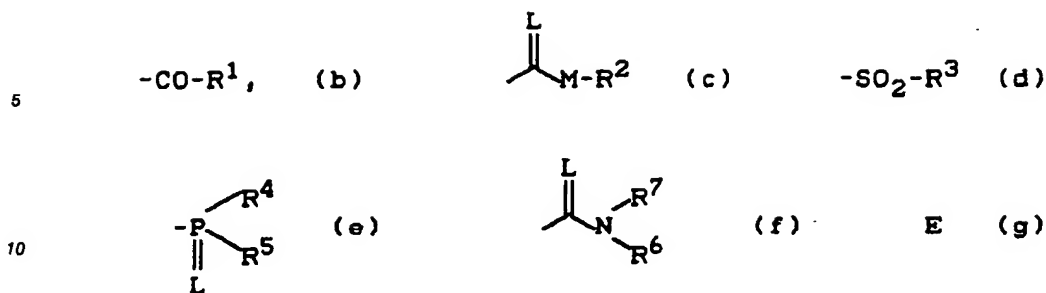
40

worin

45 A, E, L, M, X, Y, Z_n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

3. Polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

- 50 A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,
 X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,
 Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl steht,
 Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,
 55 n für eine Zahl von 0-3 steht,
 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



steht,
in welchen
E
L und M
R¹

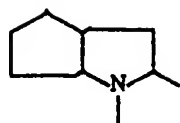
für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl,
C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-
alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff- und/oder Schwefel-
atome unterbrochen sein kann, steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halo-
genalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl;
für gegebenenfalls durch Halogen-, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-
Halogenalkyl-, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Hetaryl
steht,
für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Phenoxy-
C₁-C₆-alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes
Hetaryl-oxo-C₁-C₆-Alkyl steht,
R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl,
C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-
Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-
Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-Alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio,
C₂-C₅-Alkylthio, C₂-C₅-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls
durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio,
C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl,
Phenoxy oder Phenylthio stehen,
R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-
Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls
durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy
substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-
Halogenalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Benzyl steht oder zusammen für
einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C₂-C₆-Alkylring stehen.

4. Polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppierung

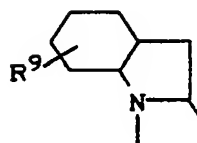


für eine der folgenden Bedeutungen 1 bis 29 steht:

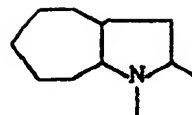
5



1



2



3

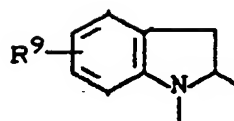
10



4



5



6

15

20

25

30

35

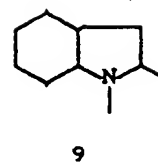
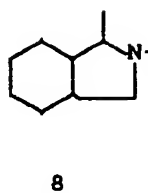
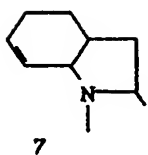
40

45

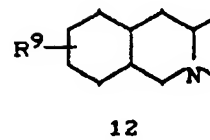
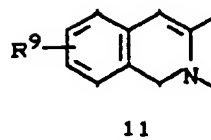
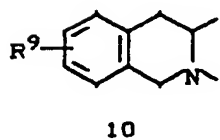
50

55

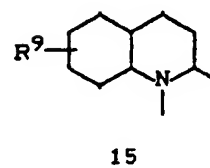
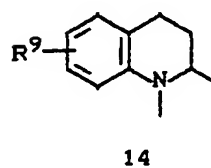
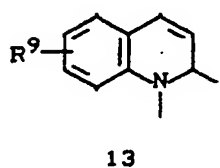
5



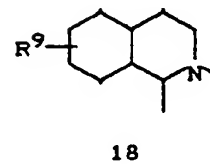
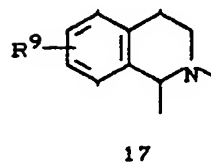
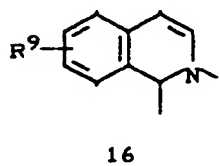
10



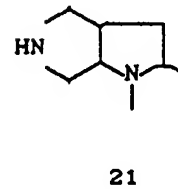
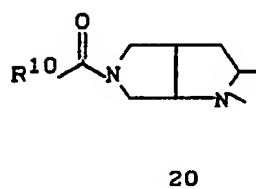
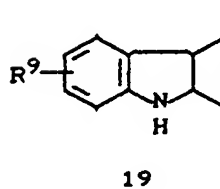
15



20

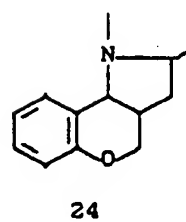
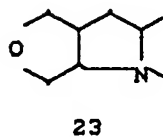
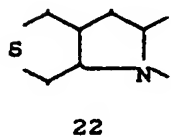


25



35

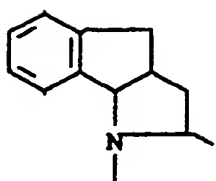
40



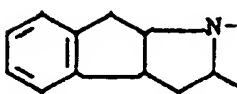
45

50

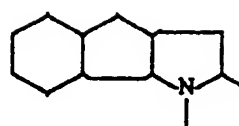
55



25



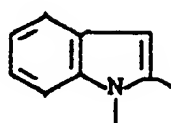
26



27

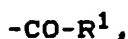


28

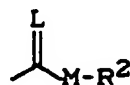


29

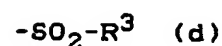
- X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
 Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
 Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
 n für eine Zahl von 0-3 steht,
 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



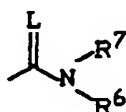
(b)



(c)



(e)



(f) oder E (g)

steht,
 in welchen

E

L und M

R¹

für ein Metallionäquivalent oder ein Ammonium steht

jeweils für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl,
 C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₁₆-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-
 alkyl und Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff-und/oder
 Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halo-
 genalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl steht,

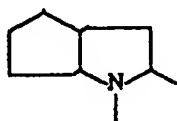
für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halo-
 genalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy-substituierets Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,für gegebenenfalls durch Halogen- und C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-
C₅-alkyl steht,für gegebenenfalls durch Halogen, Amino, C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-
C₁-C₅-alkyl steht,R²für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes: C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl,
C₁-C₁₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-
Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,R³, R⁴ und R⁵unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-

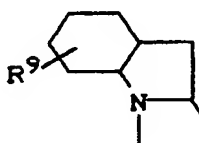
Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆)-Alkylamino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₂-C₄-Alkynylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
 5 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl
 10 oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,
 R⁹ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy steht,
 R¹⁰ für C₁-C₇-Alkoxy, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino steht.
 Polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppierung
 15



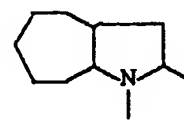
für eine der folgenden Bedeutungen 1 bis 29 steht:



1



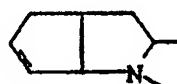
2



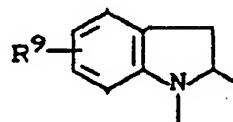
3



4

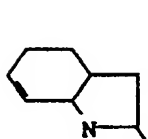


5

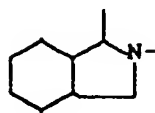


6

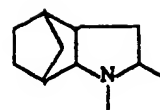
5



7

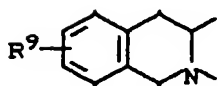


8

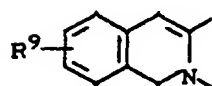


9

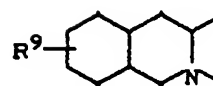
10



10

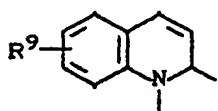


11

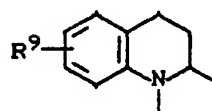


12

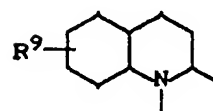
15



13

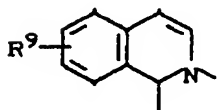


14

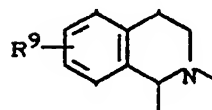


15.

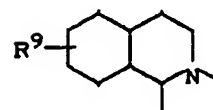
20



16



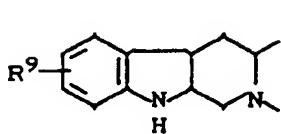
17



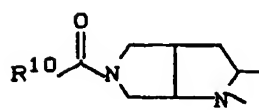
18

25

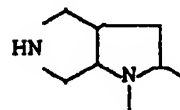
30



19



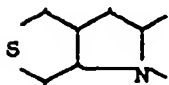
20



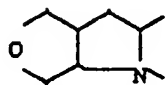
21

35

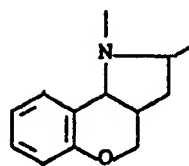
40



22



23



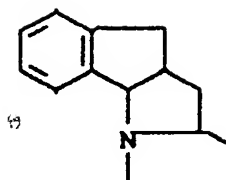
24

45

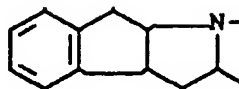
50

55

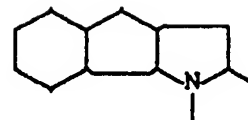
5



25



26

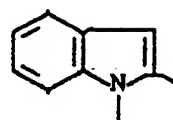


27

10



28



29

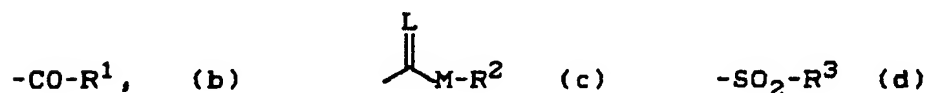
15

20

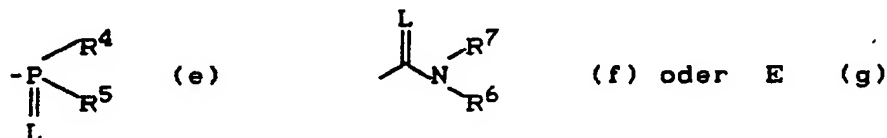
- X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
 Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy und Trifluormethyl steht,
 Z für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
 n für eine Zahl von 0-3 steht,
 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

25

30



35



40

steht,
 in welchen

45

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
 R¹ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes: C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxyl-C₂-C₄-alkyl und Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,
 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro-substituiertes Phenyl steht,
 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl-substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl steht,
 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl steht,

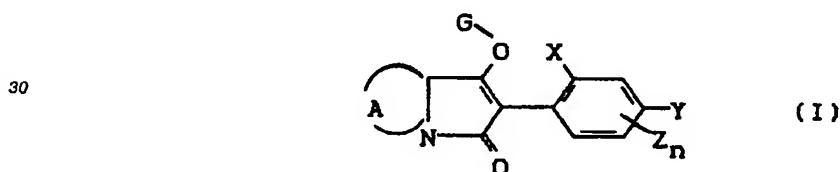
50

55

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl, Ethyl, substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,

- 5 R^2 für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- 10 R^3, R^4 und R^5 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Chloralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₂-Chloralkylthio, C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- 15 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy-(C₁-C₁₀)alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,
- 20 R^9 für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy steht,
- R^{10} für Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, iso-Propoxy-, Butoxy-, iso-Butoxy-, sek.-Butoxy-, tert.-Butoxy-, Phenoxy-, Benzyloxy-, Amino, C₁-C₂-Alkylamino, C₁-C₂-Dialkylamino steht.

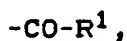
25 5. Verfahren zur Herstellung von polycyclischen 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivaten der Formel (I)



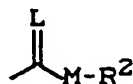
35 in welcher

- A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,
- X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- 40 Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
- n für eine Zahl von 0-3 steht,
- G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

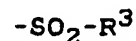
45



(b)

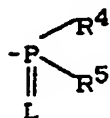


(c)

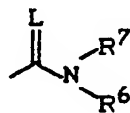


(d)

50



(e)



(f)

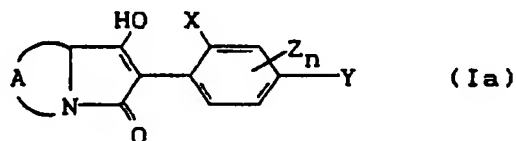
oder E

(g)

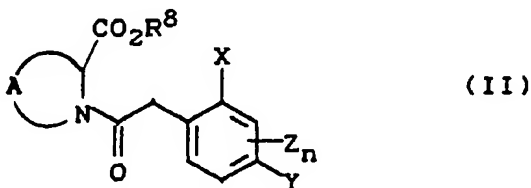
55

steht,
in welchen

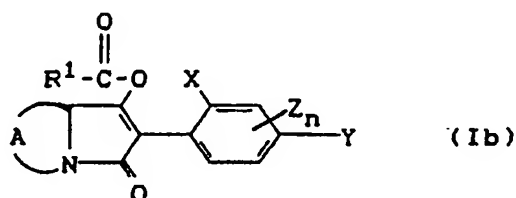
E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
 R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl und Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen
 5 sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl und substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und
 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 10 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenox oder Phenylthio stehen,
 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl,
 15 für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen oder wobei R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylrest stehen,
 dadurch gekennzeichnet, daß man zum Erhalt von 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dionen bzw. deren Enolen der Formel (Ia)



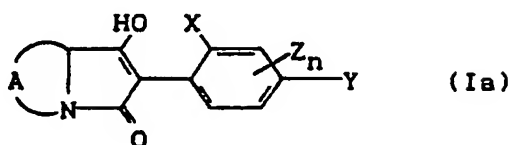
in welcher
 A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 30 (A)
 N-Acylaminosäureester der Formel (II)



in welcher
 A, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
 45 und
 R⁸ für Alkyl steht,
 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.
 (B)
 oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)



in welcher
A, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia),



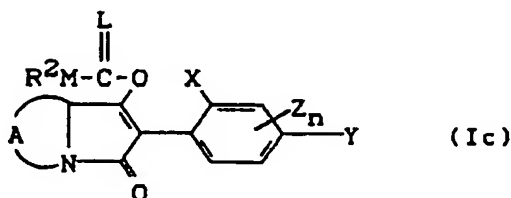
in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
α) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III)



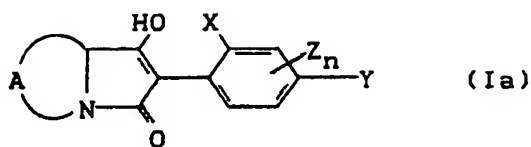
in welcher
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat
und
Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umgesetzt oder
β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (IV)



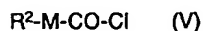
in welcher
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels,
umsetzt,
(C)
oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic)



in welcher
A, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,
L für Sauerstoff
und
M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
Verbindungen der Formel (Ia)

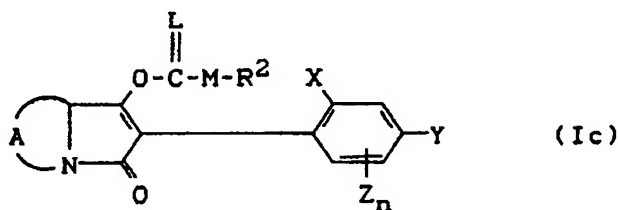


in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethiolester der allgemeinen Formel (V)

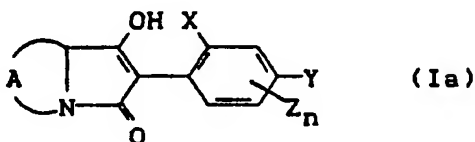


in welcher
R² und M die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt,

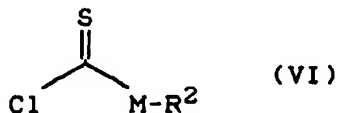
(D)
oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic)



in welcher
A, R², X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
L für Schwefel
und
M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen
Formel (VI)



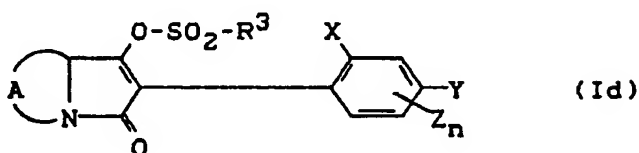
in welcher
M und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines

Säurebindemittels umsetzt,
oder
β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel (VII)

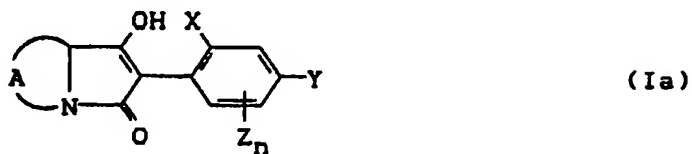
R^2 -Hal (VII)

in welcher
 R^2 die oben angegebene Bedeutung hat
und
Hal für Chlor, Brom, Jod
steht, umsetzt,

(E)
oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Id)



in welcher
A, X, Y, Z, R^3 und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia)

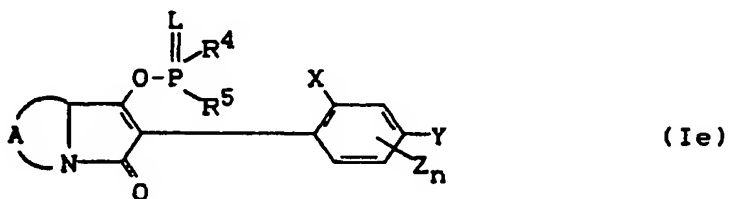


in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (VIII)

R^3 -SO₂-Cl (VIII)

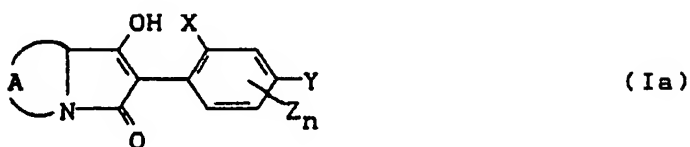
in welcher
 R^3 die oben angegebene Bedeutung hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
eines Säurebindemittels,

umsetzt,
(F)
oder daß man zum Erhalt von 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dionen der Formel (Ie)

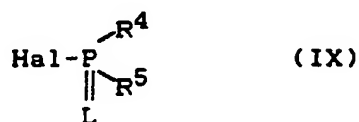


in welcher
A, L, X, Y, Z, R^4 , R^5 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ia) bzw. deren Enole der Formel



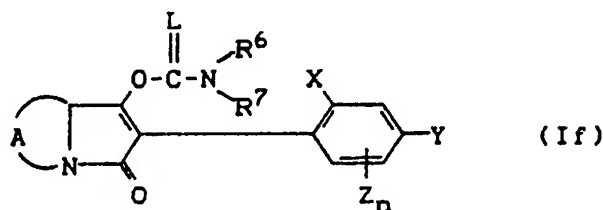
10 in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IX)



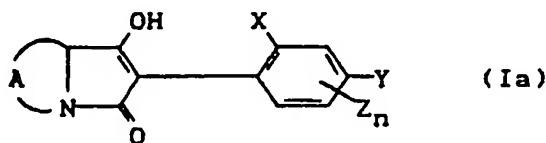
in welcher

25 L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben
und
Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

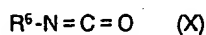
(G)
30 oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (If)



in welcher
A, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia),



in welcher
A, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
55 α) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (X)

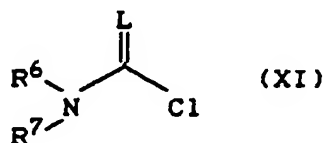


in welcher

R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Katalysators, umsetzt,

oder

β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (XI)



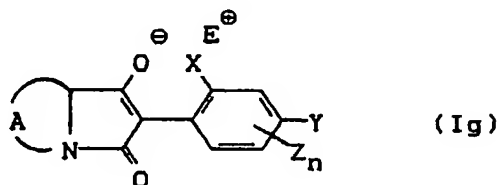
in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels.

umsetzt.

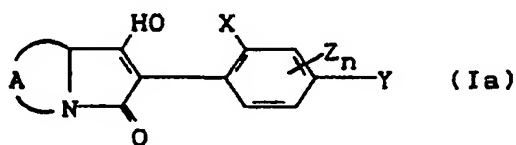
(H)

oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ig)



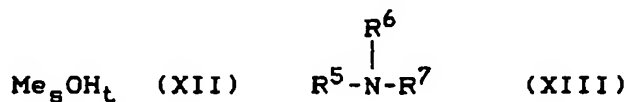
in welcher

X, Y, Z, A und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

X, Y, Z, A, und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (XII) und (XIII)



in welchen

Me für ein- oder zweiwertige Metallionen
s und t für die Zahl 1 und 2 und
R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl
stehen.

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

- 5
6. Insektizide, akarizide und herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem polycyclischen 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivat der Formel (I).
7. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, Spinnentieren und/oder Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) auf Insekten, Spinnentiere und/oder Unkräuter und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
- 10 8. Verwendung von polycyclischen 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von Insekten, Spinnentieren und/oder Unkräutern.
- 15 9. Verfahren zur Herstellung von insektiziden, akariziden und herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I), mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 442 073 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90123777.6

(22) Anmeldetag: 11.12.90

(51) Int. Cl.⁵: **C07D 487/04**, C07D 471/04,
C07D 487/14, C07D 471/14,
C07D 491/147, A01N 43/90,
A01N 57/16, //(C07D471/04,
221:00,209:00),(C07D487/04,
209:00,209:00),(C07D487/14,
209:00,209:00,209:00),
(C07D471/14,221:00,209:00,
209:00)

(30) Priorität: 13.02.90 DE 4004321
10.10.90 DE 4032090

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.91 Patentblatt 91/34

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(68) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 11.03.92 Patentblatt 92/11

(71) Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

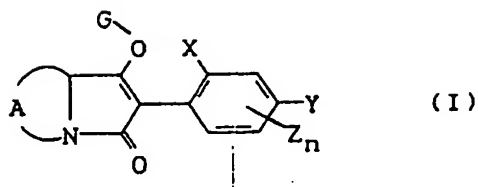
(72) Erfinder: **Bertram, Heinz-Jürgen, Dr.**
Nesselroder Strasse 27
W-5300 Bonn(DE)
Erfinder: **Fischer, Reiner, Dr.**
Nelly-Sachs-Strasse 23
W-4019 Monheim 2(DE)
Erfinder: **Hagemann, Hermann, Dr.**
Kandinsky-Strasse 52
W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Krüger, Bernd-Wieland, Dr.**
Unterboschbach 19
W-5060 Bergisch-Gladbach(DE)
Erfinder: **Schenke, Thomas, Dr.**
Mühlenstrasse 113
W-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Erdelen, Christoph, Dr.**
Unterbüscherhof 22
W-5653 Leichlingen 1(DE)
Erfinder: **Krauskopf, Birgit, Dr.**
Kicke 19
W-5060 Bergisch Gladbach 1(DE)
Erfinder: **Lürssen, Klaus, Dr.**
August-Kierspel-Strasse 145
W-5060 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: **Santel, Hans-Joachim, Dr.**
Grünstrasse 9a
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Schmidt, Robert R., Dr.**
Im Waldwinkel 110
W-5060 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: **Wachendorff, Ulrike, Dr.**
Kriescherstrasse 81
W-4019 Monheim(DE)

(54) Polycyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4,-dion-Derivate.

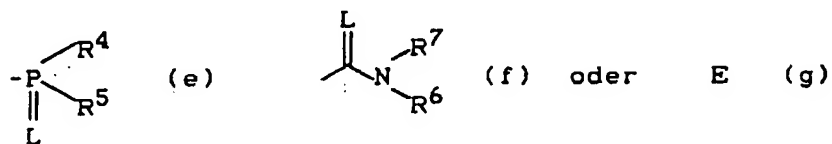
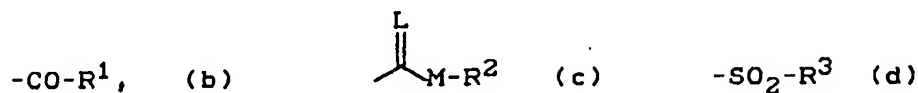
(57) Die Erfindung betrifft neue polycyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Herbizide.
Die neuen Verbindungen besitzen die allgemeine Formel (I)

EP 0 442 073 A3



in welcher

- A für den Rest eines gegebenenfalls durch weitere Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen gesättigten oder ungesättigten bi-, tri- oder polycyclischen Systems steht,
 X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
 Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
 Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
 n für eine Zahl von 0-3 steht,
 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



steht,

in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht und
 R¹ bis R⁷ die im Anmeldungstext angegebene Bedeutung haben.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 3777

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	EP-A-0 262 399 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES) * Ansprüche 1,3,4,6,8-12,15; Tabellen 8,10, Seiten 29,31 * ---	1	C 07 D 487/04 C 07 D 471/04 C 07 D 487/14 C 07 D 471/14 C 07 D 491/147
A,D	LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, Nr. 5, 1985, Seiten 1095-1098, Weinheim, DE; R. SCHMIERER et al.: "Cyclisierung von N-Acylalanin- und N-Acylglycineestern" * Das ganze Dokument * ---	1	A 01 N 43/90 A 01 N 57/16 // (C 07 D 471/04 C 07 D 221:00 C 07 D 209:00) (C 07 D 487/04 C 07 D 209:00 C 07 D 209:00) (C 07 D 487/14 C 07 D 209:00 C 07 D 209:00 C 07 D 209:00) -/-
P,X	EP-A-0 355 599 (BAYER) * Ansprüche * -----	1,7-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 07 D 487/00 C 07 D 471/00 C 07 D 207/00 A 01 N 43/00 A 01 N 57/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-12-1991	Prüfer SEUFERT G.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Seite 2

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 3777

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) (C 07 D 471/14 C 07 D 221:00 C 07 D 209:00 C 07 D 209:00)
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchesort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 13-12-1991	Prüfer SEUFERT G.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		